Zur Kenntnis von Iminoboranen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Rolf Schroen
aus München

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Zur Kenntnis von Iminoboranen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Rolf Schroen
aus München

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am

Tag der mündlichen Prüfung am 17. Dez. 1969

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dehnicke

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1967 bis Juli 1969 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich N ö t h

durchgeführt. Meinem Lehrer möchte ich für die Themenstellung, die praktischen Hinweise und das Interesse am Fortgang der Arbeit danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534924_0035

Inhaltsübersicht

A. Einleitung und Aufgabenstellung 1

B. Beschreibung der Ergebnisse 5

I. Monomere Ketiminoborane 5

1. Allgemeines 5

2. Darstellung der Ketiminoborane 7

a) Diphenylketiminodiphenylboran 7

b) Bis(diphenylketimino)dimethylaminoboran 8

c) Diphenylketiminodialkylborane 12

II. Dimere Ketiminoborane 14

1. Allgemeines 14

2. Darstellung der Ketiminoborane 18

a) Diphenylketiminodimethylboran und Diphenylketiminophenylchlorboran 18

b) Zur Reaktion von Diphenylketiminophenylchlorboran mit Lithiummethyl 19

c) Diphenylketiminodifluorboran 19

d) Zur Reaktion von BBu_3 mit Diphenylketiminotrimethylsilan 21

III. Spektroskopische Untersuchungen zu den Ketiminoboranen 21

1. IR-Spektren der Ketiminoborane 21

2. ^{11}B-NMR-Spektren der Ketiminoborane 33

3. ^{1}H-NMR-Spektren der Ketiminoborane 38

4. Massenspektren der Ketiminoborane 42

IV. Reaktionen von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit BX_3-Verbindungen 49
1. Allgemeines 49
2. Darstellung von $Ph_3P=N-BR_2$ (R = Ph,Bu) 50
3. Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit BBr_3 57
4. Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit $MeBBr_2$ 59
V. Reaktionen von $Me_3SiN=C=N-SiMe_3$ mit R_2BX ... 61
1. Allgemeines 61
2. Darstellung von $Bu_2BN=C=N-BBu_2$ 65
3. Darstellung von $(Me_2N)_2BN=C=N-B(NMe_2)_2$..... 66
4. Darstellung von $Me_2BN=C=N-BMe_2$ 68
5. Darstellung von $Ph_2BN=C=N-SiMe_3$ und $Ph_2B-N=C=N-BPh_2$ 69
C. Beschreibung der Versuche 71
I. Apparative Hilfsmittel und Analysenmethoden . 71
II. Ausgangspräparate 72
III. Darstellung der Ketiminoborane 74
Versuch 1: Darst. von $Ph_2C=N-BPh_2$ 74
Versuch 2: Darst. von $Ph_2C=N-BPh_2$ 75
Versuch 3: Darst. von $(Ph_2C=N)_2BNMe_2$ 76
Versuch 4: Darst. von $(Ph_2C=N)_2BNMe_2$ 78
Versuch 5: Darst. von $(Ph_2C=N)_2BMe_2$ 79
Versuch 6: Darst. von $Ph_2C=NBÄt_2$ 80
Versuch 7: Darst. von $Ph_2C=NBPr_2$ 81
Versuch 8: Darst. von $Ph_2C=NBBu_2$ 82
Versuch 9: Darst. von $(Ph_2C=NBPhCl)_2$ 83
Versuch 10: Umsetzung von $(Ph_2C=NBPhCl)_2$ mit $LiCH_3$ 84

Versuch 11: Umsetzung von $Ph_2C=N-SiMe_3$ mit BF_3 ... 85
Versuch 12: Umsetzung von $Ph_2C=N-SiMe_3$ mit BBu_3 .. 86

IV. Reaktionen von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit BX_3 87
Versuch 13: Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit
BBr_3 im Verhältnis 1:1 87
Versuch 14: Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit
BBr_3 im Verhältnis 2:1 88
Versuch 15: Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit
BBr_3 im Verhältnis 3:1 89
Versuch 16: Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit
$MeBBr_2$ im Verhältnis 1:1 90
Versuch 17: Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit
$MeBBr_2$ im Verhältnis 2:1 91
Versuch 18: Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit
Ph_2BCl 92
Versuch 19: Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit
$ClBBu_2$ 93
Versuch 20: Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit
$ClB(NMe_2)_2$ 95
Versuch 21: Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit
Me_2BBr 97

V. Reaktionen von $Me_3SiN=C=N-SiMe_3$ mit R_2BX 97
Versuch 22: Umsetzung von $Me_3SiNCNSiMe_3$ mit
$ClBBu_2$ im Verhältnis 1:1 97
Versuch 23: Umsetzung von $Me_3SiNCNSiMe_3$ mit
$ClBBu_2$ im Verhältnis 1:2 98

Versuch 24: Umsetzung von $Me_3SiNCNSiMe_3$ mit
$ClB(NMe_2)_2$ im Verhältnis 1:2 100
Versuch 25: Umsetzung von $Me_3SiNCNSiMe_3$ mit
Me_2BBr im Verhältnis 1:2 101
Versuch 26: Umsetzung von $Me_3SiNCNSiMe_3$ mit
Me_2BBr im Verhältnis 1:1 103
Versuch 27: Umsetzung von $Me_3SiNCNSiMe_3$ mit
Ph_2BCl im Verhältnis 1:1 104
Versuch 28: Umsetzung von $Me_3SiNCNSiMe_3$ mit
Ph_2BBr im Verhältnis 1:2 105

D. Zusammenfassung 107

E. Literaturverzeichnis 110

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Me	=	Methyl
Ät	=	Äthyl
Pr	=	Propyl
Bu	=	Butyl
t-Bu	=	tert. Butyl
Ph	=	Phenyl
HV	=	Hochvakuum
ÖV	=	Ölpumpenvakuum
$\Delta\delta(C_2H_5)$	=	$^1H(CH_3)$- $^1H(CH_2)$ in Äthylverb.
RT	=	Raumtemperatur
Kp	=	Siedepunkt
Fp	=	Schmelzpunkt
MZ	=	Massenzahl
MG	=	Molekulargewicht

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Es ist lange bekannt, daß zwischen der >B-N<- und der >C=C< -Gruppierung Analogien bestehen. Ersetzt man in einer organischen Verbindung ein >C=C<- durch ein >B-N< -Glied, so ist diese Verbindung isoelektronisch mit der ersteren, aber polarer als diese. Es wurde deshalb versucht, bekannten organischen Verbindungsklassen analoge B-N-Verbindungen zur Seite zu stellen, um die Eigenschaften beider Systeme vergleichen zu können [1]. Nachdem eine Reihe von Bor-Stickstoff-Verbindungen dargestellt worden waren, die alle eine dem Butadien analoge Struktur besitzen (1-3)

>B-N-N-B< [2], >N-B-B-N< [3),4)], >N-B-N-B< [5]
(1) (2) (3)

wurde in letzter Zeit auch versucht, dem Allen isostere Gruppen, d.h. >C=N=B -Systeme zu synthetisieren. Zwei Wege wurden dazu vor allem beschritten:

a) Reaktionen von Cyano-Verbindungen mit R_2BX unter Addition der Borverbindung an die -C=N-Gruppe (Einschiebungsreaktionen), nach dem allgemeinen Schema (1)

$$R_nB\text{-}X + R'CN \longrightarrow \frac{1}{n}(R_nB\text{-}N{=}C\text{-}R'X)_n \qquad (1)$$

wobei für -X -H[6)7)], -SR[8)], $-CH_2CH{=}CH_2$ [9)] steht. Weiterhin wurde dieser Reaktionstyp auf die Umsetzung von Borhalogeniden mit CF_3CN[10)], CCl_3CN und C_6F_5CN[11)] bzw. ClCN[12)] angewendet. Selbst Bortrialkyle reagieren mit t-BuCN unter Einschiebung[13),14)] und Bildung von t-Butylaldimino-boranen

$$Bu_3B + t\text{-}BuCN \longrightarrow \frac{1}{n}(Bu_2B\text{-}N{=}CH(t\text{-}Bu))_n + C_4H_8 \qquad (2)$$

wobei angenommen wird, daß die Reaktion über das

Dialkylboran Bu_2BH verläuft, das sich bei ~200°C unter Buteneliminierung aus BBu_3 als Zwischenstufe bildet.

b) Die aus der Bor-Stickstoffchemie bekannten Reaktionen von Aminen und Metallamiden mit Borverbindungen, die zur Bildung der B-N-Bindung führten, wandte K. Wade auf die Ketimine an:

So wurden die Imine direkt mit Borhalogeniden [6]

$$n\ Ph_2C{=}NH + BX_3 \longrightarrow (Ph_2C{=}N)_nBX_{3-n} + n\ HX \qquad 63)$$

bzw. mit BR_3 [7] (R = alkyl, aryl) umgesetzt:

$$Ph_2C{=}NH + BR_3 \longrightarrow Ph_2C{=}NBR_2 + HR \qquad (4)$$

Letztere Reaktion führte jedoch nur im Falle von R = Me zum Erfolg.

Die Umaminierung mit $B(NMe_2)_3$ nach (5)

$$n\ Ph_2C{=}NH + B(NMe_2)_3 \longrightarrow (Ph_2C{=}N)_nB(NMe_2)_{3-n} + n\ Me_2NH \qquad (5)$$

ergab lediglich ein verunreinigtes $(Ph_2C{=}N)_3B$. Zwischenstufen (n = 1,2) wurden dabei nicht gefaßt.

Bessere Ausbeuten an Ketiminoboranen erhielten Wade et al. bei der Umsetzung von B-Verbindungen mit im Vergleich zum Ketimin selbst wesentlich reaktiveren Lithium-imiden [18),19)]:

$$BX_3 + n\ Ph_2C{=}N{-}Li \longrightarrow (Ph_2C{=}N)_nBX_{3-n} + n\ LiX \qquad (6)$$

(X = Halogen)

Besonders geeignet zur Darstellung von BN-Verbindungen erwies sich die Spaltung der Si-N-Bindung in Aminosilanen durch Borhalogenide [20)], die durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden kann:

$$\gtrless Si{-}N\lessgtr + \gtrless B{-}X \rightleftharpoons \gtrless Si{-}X + \gtrless B{-}N\lessgtr \qquad (7)$$

Die treibende Kraft dieser Umsetzung ist die große Bildungstendenz der Halogensilane und die Stabilität der

durch Rückbindung verstärkten BN-Bindung. Geht man von Me_3Si-NR_2 Verbindungen aus, so kann das entstehende $XSiMe_3$ leicht abdestilliert und so das Gleichgewicht (7) auf die rechte Seite verschoben werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, Ketiminoborane nach (7) aus Diphenylketiminotrimethylsilan und entsprechenden Borhalogeniden R_2BX darzustellen[a]:

$$Ph_2C=N-SiMe_3 + R_2B-X \longrightarrow Ph_2C=N-BR_2 + XSiMe_3 \quad (8)$$

Durch die Auswertung der IR-, ^{11}B- und ^{1}H-NMR- sowie der Massen-Spektren sollten die Eigenschaften der Ketiminoborane untersucht, mit jenen ähnlicher BN-Verbindungen verglichen und insbesondere durch Messung der ^{11}B-Kernresonanzspektren bei variabler Temperatur Monomer-Dimer-Gleichgewichte bestimmt und die Enthalpie dieser Reaktionen berechnet werden.

Weiterhin sollte durch die Umsetzung von R_2BX mit $Ph_3P=N-SiMe_3$ nach (9)

$$Ph_3P=N-SiMe_3 + R_2BX \longrightarrow Ph_3P=N-BR_2 + XSiMe_3 \quad (9)$$

ein Zugang zu der Verbindungsreihe der Phosphinimonoborane eröffnet und deren spektroskopische und chemische Eigenschaften untersucht werden.

In gleicher Weise sollte durch die Darstellung von Boryl-carbodiimiden nach (10)

---

a) Gegen Ende vorliegender Arbeit wurde auch von K. Wade [21] die Reaktion von $Ph_2C=N-SiMe_3$ mit einigen Borverbindungen beschrieben, nämlich mit BF_3, BBr_3, BCl_3, $PhBCl_2$, $C_6H_4O_2BCl_2$, Ph_2BCl, $(mesityl)_2BF$.

$$Me_3SiN{=}C{=}N{-}SiMe_3 \;+\; 2\ R_2BX \longrightarrow R_nBN{=}C{=}N{-}BR_2 + 2\ XSiMe_3 \qquad (10)$$

der Einfluß der im Vergleich zur >C=N- reaktiveren -N=C=N-Gruppierung auf die Stabilität dieser Verbindungen studiert werden.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Monomere Ketiminoborane

1. Allgemeines:

Bei der Reaktion von $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ mit Borverbindungen sind mehrere Reaktionswege denkbar:

a) Additions-Eliminierungsreaktionen

In einer Lewis-Säure-Basenreaktion greift die Iminogruppe nucleophil am Boratom an unter Adduktbildung

$$Ph_2C{=}N{-}SiMe_3 + BX_3 \longrightarrow Ph_2C{=}N\begin{matrix}\nearrow BX_3\\ \searrow SiMe_3\end{matrix} \qquad (11)$$

Durch die Adduktbildung wird das Si-Atom positiviert, da es an einem Immonium-Stickstoff gebunden ist, die Liganden am Boratom hingegen werden negativiert, da die Elektronegativität von vierbindigem Bor geringer als im dreibindigem ist [26]. Der nucleophile Angriff des Liganden X am Boratom kann dann in einem zweiten Reaktionsschritt zur Eliminierung des Silans führen:

$$>C = \overset{(+)}{N} - SiR_3 \longrightarrow >C = N- + X - SiR_3 \qquad (12)$$
$$\quad\ >B^{(-)}\!-\underline{X}|$$

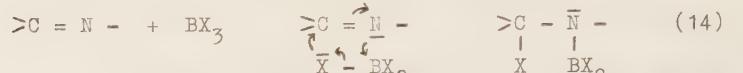
b) Substitution über einen Vierzentrenprozess

Die Silaneliminierung erfolgt nicht mehr nach abgelaufener Addition wie unter a), sondern über einen synchronen Angriff des N-Atoms an das B-Atom und des Substituenten X auf das Si-Atom über einen Vierzentren-Übergangszustand:

$$>C = N - Si + >B - X \longrightarrow Si\overset{\dots}{\cdots}N = C< \qquad (13)$$
$$\quad\ \geqslant Si - X + >B - N{=}C \quad \overset{\dots}{X}\cdots\overset{\dots}{B}<$$

Dieser Mechanismus entwickelt sich aus dem unter a) genannten und stellt im Prinzip den anderen Grenzfall zur Addition-Eliminierung dar.

c) 1,2-dipolare Addition von BX_3 an die >C=N-Gruppe unter Aufrichtung der Doppelbindung [22]



(14)

Die bisherigen experimentellen Untersuchungen zur Umsetzung von $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ mit R_2BX-Verbindungen zeigten, daß Addition nach c) in jedem Fall ausgeschlossen werden kann. Ob die Reaktionen nach a) oder b) verliefen, konnte nicht eindeutig entschieden werden, wahrscheinlich herrscht aber ein Ablauf nach a) vor.

Beide Mechanismen werden bei der Umsetzung von Borhalogeniden mit Aminosilanen diskutiert [20)23)]. Reaktion nach a) wird begünstigt, wenn die Acidität der Borverbindung und die Basizität des Aminosilans größer ist. Je geringer beide werden, desto mehr sollte sich der Reaktionsverlauf in Richtung von Mechanismus b) verschieben. Eindeutig nach a) verläuft nur die Reaktion von BF_3 mit $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ (vgl. S.19), die über ein bei RT stabiles Addukt führt. Bei allen anderen Umsetzungen konnte bei RT nur das Substitutionsprodukt isoliert werden [a)].

---

a) Entstand bei den Umsetzungen schon bei tiefen Temperaturen ein Niederschlag (wahrscheinlich das Addukt), dann wurde auf RT erwärmt und im HV das Lösungsmittel und das gebildete Silan $XSiMe_3$ abgezogen. Blieb die Bildung eines Niederschlages aus, dann wurde längere Zeit über RT erwärmt, dann erst die flüchtigen Bestandteile abkondensiert.

Tabelle 1: Reaktionen von $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ + R_2BX

Ausgangsverbindungen	Lösungsmittel, Reakt.Temp.	Reaktionsprodukte	Ausbeuten[a] (%)
15) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ + Ph_2BBr	Pentan, 30°	$Ph_2C{=}N{-}BPh_2$ + $BrSiMe_3$	50
16) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ + Ph_2BCl	Bu_2O, 20°	$Ph_2C{=}N{-}BPh_2$ + $ClSiMe_3$	78
17) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ + $ClB(NMe_2)_2$	Bu_2O, 100°	$\frac{1}{2}(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$ + $ClSiMe_3$ + $\frac{1}{2}B(NMe_2)_3$	93
18) 2 $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ + $B(NMe_2)_3$	Bu_2O, 100°	$(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$ + 2 Me_2NSiMe_3	51
19) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ + $Ät_2BCl$	$Ät_2O$, 20°	$Ph_2C{=}N{-}BÄt_2$ + $ClSiMe_3$	82
20) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ + Pr_2BCl	$Ät_2O$, 30°	$Ph_2C{=}N{-}BPr_2$ + $ClSiMe_3$	40
21) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ + Bu_2BCl	Bu_2O, 100°	$Ph_2C{=}N{-}BBu_2$ + $ClSiMe_3$	66
22) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ + Me_2BBr	Bu_2O, 20°	$(Ph_2C{=}NBMe_2)_2$ + $BrSiMe_3$	76,5
23) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ + $PhBCl_2$	$Ät_2O$, 20°	$(Ph_2C{=}NBPhCl)_2$ + $ClSiMe_3$	99
24) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ + BF_3	Pentan, 20°	$Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ + BF_3 $\xrightarrow{160°}$ $(Ph_2C{=}NBF_2)_2$ + $FSiMe_3$	22
25) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ + BBu_3	Bu_2O, 140°	keine Reaktion	

a) Die Ausbeuten beziehen sich auf die Iminoborane. Die Ausbeuten an $XSiMe_3$ liegen wesentlich höher, die Differenz ist auf Verluste beim Aufarbeiten der Reaktionsgemische zurückzuführen (s. Versuchsteil).

In Tabelle 1 sind die durchgeführten Reaktionen, die Reaktionsbedingungen und die erzielten Ausbeuten zusammengefaßt.

2. Darstellung der monomeren Diphenyl-Ketiminoborane [a)]

a) Diphenylketimino-diphenylboran

Bei der Darstellung von $Ph_2C{=}N{-}BPh_2$ ergab die Reaktion nach

$$Ph_2BCl + Ph_2C{=}N{-}SiMe_3 \longrightarrow Ph_2C{=}N{-}BPh_2 + ClSiMe_3 \quad (16)$$

bessere Ausbeuten und ein reineres Reaktionsprodukt als die Umsetzung (15),

$$Ph_2C{=}N{-}SiMe_3 + Ph_2BBr \longrightarrow Ph_2C{=}N{-}BPh_2 + BrSiMe_3 \quad (15)$$

trotz der etwas größeren Lewisacidität von Ph_2BBr im Vergleich zu Ph_2BCl. Dies liegt wohl daran, daß die Reaktion (16) in einem polaren Lösungsmittel gemacht wurde; Arbeiten in Abwesenheit eines Lösungsmittels erwies sich im allgemeinen als ungünstig.

$Ph_2C{=}N{-}BPh_2$ wurde als weiße, pulvrige Verbindung vom Fp. 140-142°C erhalten, die sich in Benzol und CH_2Cl_2, nicht aber in Äther und Pentan löste, und deren Umkristallisation aus Petroläther [21)] nicht gelang. In Benzol und als Nujolemulsion (vgl. S.25) liegt die Substanz in Übereinstimmung mit den Angaben von Wade [21)] monomer vor.

---

a) Das $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ wurde in jedem Fall als Ausgangsverbindung verwendet, da Alkyl-ketimine mit zur >C=N-Gruppe α-ständigen H-Atome zu Umlagerungen und Polymerisation neigen.

Auch weist die große Hydrolyseempfindlichkeit darauf hin, daß sie im Festzustand nicht assoziiert ist.

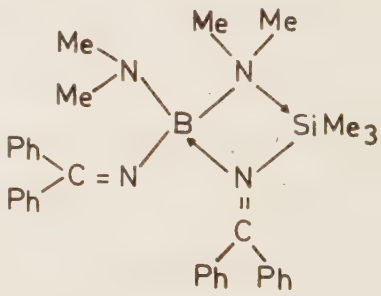
b) Bis(diphenylketimino)-dimethylamino-boran

Trotz der geringeren Lewissäurestärke von $ClB(NMe_2)$ (4) im Vergleich zu Ph_2BX reagierte (4) glatt nach Gleichung (26)

$$Ph_2C{=}N{-}SiMe_3 + ClB(NMe_2)_2 \longrightarrow \underset{(5)}{Ph_2C{=}N{-}B(NMe_2)_2} + ClSiMe_3 \qquad (26)$$

Aber auch beim Einsatz äquimolarer Mengen der Komponenten entstand nicht das erwartete Produkt (5), sondern Bis(diphenylketimino)-dimethylboran $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$ (6). Die Bildung von (6) läßt sich wie folgt erklären: Entweder wird 5 von einem weiteren Molekül $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ angegriffen und es entsteht über (7) unter Aminaustausch das Produkt (6) :

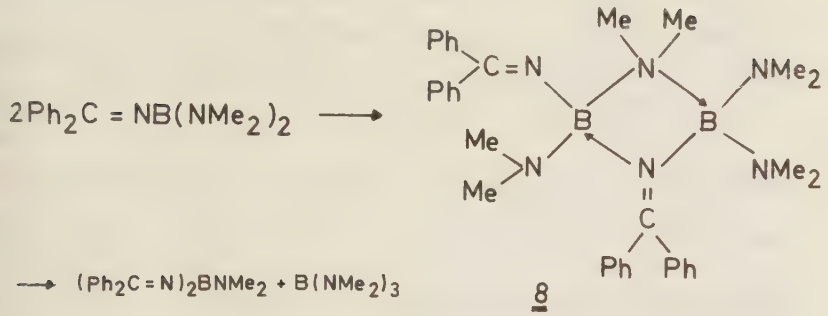
$$Ph_2C{=}N{-}SiMe_3 + Ph_2C{=}N{-}B(NMe_2)_2 \longrightarrow$$



7

$$\longrightarrow (Ph_2C{=}N)_2BNMe_2 + Me_3SiNMe_2$$

oder $Ph_2C{=}N{-}B(NMe_2)_2$ disproportioniert sich:

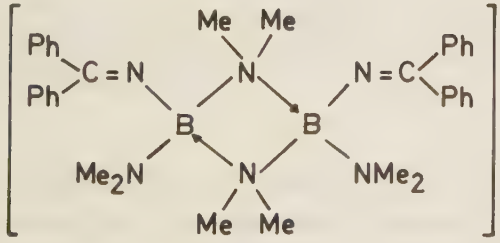


8

wobei das entstehende $B(NMe_2)_3$ nach Gleichung (18), wie Versuch 5 zeigt, weiterreagieren kann, nach:

$$2\ Ph_2C{=}N{-}SiMe_3 \ + \ B(NMe_2)_3 \longrightarrow (Ph_2C{=}N)_2{-}BNMe_2 + 2\ Me_3SiNMe_2 \qquad (18)$$

8 ist als Zwischenprodukt oder Übergangszustand aus sterischen und statistischen Gründen weniger wahrscheinlich als der Übergangszustand 9, bei dem identische Reaktionsprodukte entstehen:



9

Da auf Grund des Protonenspektrums des Kondensats kein Aminosilan R_3SiNMe_2 entstand, muß angenommen werden, daß die Reaktion nach (24) und (26) verläuft und daß das gebildete $B(NMe_2)_3$ sich nicht mehr weiter umsetzt. Es ergibt sich somit die Gesamtgleichung (17):

$$Ph_2C{=}N\text{-}SiMe_3 + ClB(NMe_2)_2 \longrightarrow \frac{1}{2}(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2 + \frac{1}{2}B(NMe_2)_3 + ClSiMe_3 \quad (17)$$

(vgl. S. 6a)

Werden $B(NMe_2)_3$ und $Ph_2C{=}N\text{-}SiMe_3$ miteinander zur Reaktion gebracht, so bildet sich ebenfalls, wenn auch in mäßigen Ausbeuten, $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$ nach Gleichung (18). Es fällt bei beiden Versuchen als gut kristalline und intensiv gelb gefärbte Substanz an; im Gegensatz dazu ist $(Ph_2C{=}N)_2BPh$ farblos [21]. Das Ketiminoboran $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$ hydrolysiert schnell an der Luft und löst sich in allen Lösungsmitteln gut, in Benzol bei RT erwartungsgemäß monomer. Diese Reaktion zeigt die besseren Donoreigenschaften des Diphenylketimino-trimethylsilans im Vergleich zu Aminen, mit denen $B(NMe_2)_3$ nur schwer zur Reaktion zu bringen ist,[25] während Umaminierungsreaktionen des Typs

$$B(NR_2)_3 + Si(NR'_2)_4 \rightleftharpoons B(NR_2)_n(NR'_2)_{3-n} + Si(NR'_2)_{n+1}(NR_2)_{3-n} \quad (29)$$

nicht bekannt sind.

Dagegen reagieren die im Vergleich zu Aminoboranen wesentlich reaktionsfähigeren Diborylamine mit Silylaminen unter Aminaustausch [26]:

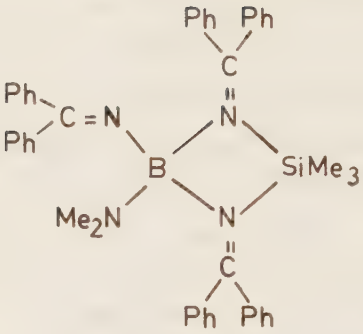
$$Ät_2B\text{-}NH\text{-}BÄt_3 + Me_3SiNHMe \longrightarrow Ät_2B\text{-}NH\text{-}SiMe_3 + Ät_2BNHMe \quad (30)$$

Unsymmetrisch substituierte Bortrisamide sind meist nur dann stabil, wenn sterische Gruppen eine Disproportionierung verhindern. Andernfalls neigen sie dazu, zu symmetrischen Produkten zu disproportionieren, wobei die Lage des Disproportionierungsgleichgewichtes durch die Konkurrenz zwischen der Ausbildung eines günstigen Übergangszustandes und dem Gewinn an Mesomerieenergie durch Bildung symmetrischer Produkte bestimmt wird. $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$ disproportioniert offensichtlich nicht zu den symmetrischen Produkten:

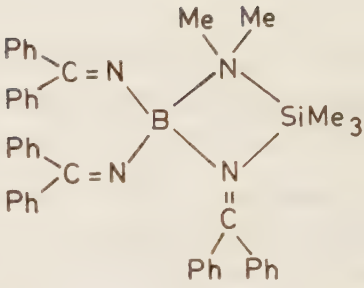
$$3\ (Ph_2C{=}N)_2\text{-}BNME_2 \longrightarrow 2\ (Ph_2C{=}N)_3B + B(NMe_2)_3 \quad (31)$$

wohl weil die sperrige $(Ph_2C{=}N)$-Gruppe die Austauschreaktion der Liganden verhindert. Der gleiche Grund dürfte auch dafür verantwortlich sein, daß sich $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$ mit noch vorhandenem $Ph_2C{=}N\text{-}SiMe_3$ bis 100° in Bu_2O nicht zum $(Ph_2C{=}N)_3B$ umsetzt.

Nimmt man an, daß diese Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion zwischen $B(NMe_2)_3$ und $Ph_2C{=}N\text{-}SiMe_3$ ist, so gewinnt die Übergangskonfiguration (10) gegenüber (11) an Wahrscheinlichkeit, so daß sich ein Gleichgewicht einstellt.



10



11

c) Diphenylketimino-dialkylborane

Die Ketiminoborane $Ph_2C{=}N{-}BÄt_2$ (12), $Ph_2C{=}N{-}BPr_2$ (13) und $Ph_2C{=}N{-}BBu_2$ (14) entstehen glatt bei RT nach den Reaktionen

$$Ph_2C{=}N{-}SiMe_3 + ClBÄt_2 \longrightarrow Ph_2C{=}N{-}BÄt_2 + ClSiMe_3 \quad (19)$$

$$Ph_2C{=}N{-}SiMe_3 + ClBPr_2 \longrightarrow Ph_2C{=}N{-}BPr_2 + ClSiMe_3 \quad (20)$$

$$Ph_2C{=}N{-}SiMe_3 + ClBBu_2 \longrightarrow Ph_2C{=}N{-}BBu_2 + ClSiMe_3 \quad (21)$$

In keinem Falle konnte die Bildung eines festen Addukts $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3 \cdot R_2BX$ beobachtet werden. Bei der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden leicht

gelbliche, viscose Flüssigkeiten vom $Kp_{0,4}$ 116° (bei (12)), 130° (bei (13)) und 130° (bei (14)) erhalten. Es sind an Luft stark rauchende, selbstentzündliche Flüssigkeiten, die sich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln gut lösen.

Erwartungsgemäß disproportionieren sie bei der Destillation nicht nach (32), da bekanntlich

$$2\ Ph_2C{=}N{-}BR_2 \longrightarrow (Ph_2C{=}N)_2BR + BR_3 \qquad (32)$$

auch im Falle der Aminoborane $(R_2N)_{3-n}BR_n$ der Verbindungstyp $R_2N{-}BR_2$ der thermodynamisch stabilste ist.

(13) und (14) dimerisieren nicht beim Stehen bei RT, während (12) nach längerer Zeit große farblose Kristalle bildet, die an der Luft langsam hydrolysieren. Die Tendenz zur Dimerisation der Iminoborane hängt also entscheidend von der Kettenlänge der Alkylgruppen am B-Atom ab, eine Beobachtung, die auch bei Aminoboranen gemacht wurde [27)28)]. In der Dimerisierungstendenz beider Verbindungstypen bestehen aber doch gewisse Unterschiede, zu deren Verständnis eine eingehendere Diskussion der sterischen und elektronischen Verhältnisse der Ketiminoborane notwendig ist.

II. Dimere Ketiminoborane

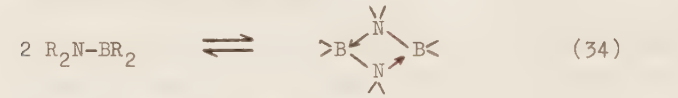
1. Die Dimerisation von Iminoboranen

In Aminoboranen kann das unbesetzte p -Orbital am B-Atom auf zweierlei Weise sein Bestreben zur Bindungsabsättigung verwirklichen:

a) Entweder intramolekular durch Ausbildung einer π-Bindung zwischen B- und N-Atom, dem dabei sp^2-Hybridisierung aufgezwungen wird:

(33)

oder b) intermolekular durch das Elektronenpaar eines zweiten Aminoboranmoleküls:



(34)

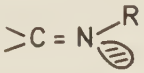
d.h. durch Dimerisierung.

Der Übergang des mesomeriestabilisierten monomeren Aminoborans in das zyklische Dimere mit vierbindigem B-Atom ist mit Energieabgabe aber Entropieverlust verbunden. Der Energieunterschied zwischen Monomeren und Dimeren ist nicht allzu groß, sodaß das Gleichgewicht (32) bei vielen Aminoboranen untersucht werden kann [29)30)].

Die Dimerisationstendenz der Aminoborane hängt von sterischen, induktiven und mesomeren Faktoren ab und kann durch Einführung entsprechender Substituenten am B- und N-Atom verstärkt bzw. geschwächt werden.

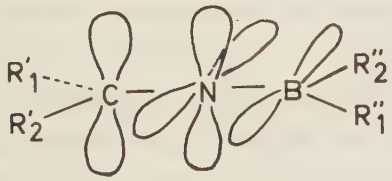
In den Ketiminen ist das Stickstoffatom wie in Isocyanaten als sp^2-hybridisiert anzunehmen, mit einem freien

sp^2-Elektronenpaar und einem π-Elektronenpaar. Die Imine mit organischen Substituenten, die keine π-Bindung mit dem freien Elektronenpaar des N-Atoms eingehen können, besitzen deshalb gewinkelte Struktur [22]:



Sind an das N-Atom Liganden gebunden, die mit dem freien Elektronenpaar des N-Atoms in Wechselwirkung treten können wie z.B. ein B-Atom, so sind verschiedene Strukturen denkbar:

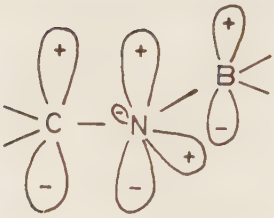
1. eine lineare Anordnung der >C=N-B-Atome ähnlich der des Allens [31] mit nicht planarer Anordnung der Substituenten R_1' R_2', R_1'' R_2''.



15

Dabei ist maximale Überlappung der beiden, in einer Ebene liegenden p-Orbitale am N- und B-Atom möglich (sp Hybridisierung am N). Diese Struktur wird von M. F. Lappert [14] und K. Wade [24] auf Grund der IR-Spektren für monomere Iminoborane gefordert.

2. eine Struktur mit abgewinkelter CNB-Kette, d.h. mit angenähert sp^2 hybridisiertem N-Atom , wie es in Formelbild 16 veranschaulicht wird.



16

Das Orbital mit dem freien Elektronenpaar am N-Atom bekommt dann mehr s-Charakter und ist vom unbesetzten Orbital p_z am B-Atom weggerichtet; daraus resultiert eine kleinere (sp^2-p)π-Überlappung als in Struktur 15. Eine ähnliche Struktur wird von E. G. Rochow für das $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ mit schwacher (d-p)π-Wechselwirkung zwischen N und Si angenommen [32].

In Struktur 17 können die p_z Orbitale am C- N- und B-Atom überlappen, wobei eine π-Stabilisierung zustandekommt, die allerdings (vor allem wegen des verlängerten Bindungsabstandes der sp^2- im Vergleich zu sp-hybridisierten Bindung) geringer sein dürfte als in Struktur 15 [a], jedoch dürfte infolge der gewinkelten Struktur und des freien Elektronenpaares die Dimerisierung begünstigt werden.

Vergleicht man Iminiborane mit Aminoboranen ähnlicher

---

a) Im Allen liegt die Stabilisierungsenergie für eine Struktur mit freiem Elektronenpaar am Zentralatom um 2,4 eV niedriger, als bei voller (p-p)π-Überlappung[31].

Konstitution, so ist bei ersteren eine verstärkte Tendenz zur Dimerisation festzustellen. Aminoborane mit vier organischen Substituenten $R_1R_2N-BR_3R_4$ sind durchwegs monomer [33)34)]. selbst mit R_3, R_4 = Me, ebenso sind Aminoborane des Typs $Ph_2N-BPhX$ (X = Halogen) monomer [35)]. Demgegenüber liegen die entsprechenden Ketiminoborane $(Ph_2C=N-BMe_2)_2$ und $Ph_2C=NBPhCl$ im Festzustand und in Lösung (teilweise) dimer vor und selbst $Ph_2C=NBÄt_2$ dimerisiert im Festzustand bei längerem Stehen und in Lösung bei tiefen Temperaturen (vgl. S.33). Für dieses unterschiedliche Verhalten von Amino- und Iminoboranen können folgende Gründe angeführt werden:

1. In den Ketiminoboranen verfügt das N-Atom über zwei Elektronenpaare, in den Aminoboranen nur über ein Elektronenpaar, erstere sollten also grundsätzlich nucleophiler sein.
2. Durch die gewinkelte Struktur und dadurch, daß die Phenylgruppen nicht direkt an das N-Atom gebunden sind, wird leichtere Anlagerung eines zweiten Moleküls ermöglicht.
3. Der Energiegewinn beim Übergang in den vierbindigen Zustand ist bei den Iminoboranen größer als bei den Aminoboranen, da die π-Bindungskräfte zwischen B- und N-Atom kleiner und die σ-Donorfähigkeit des N-Atoms größer ist. Welcher Faktor größeres Gewicht besitzt, läßt sich mit den derzeitigen experimentellen Befunden nicht eindeutig entscheiden, doch dürfte der sterische Faktor der gravierendere sein.

2. Darstellung der dimeren Ketiminoborane

a) Dimeres Diphenylketiminodimethyl- und phenyl-chlorboran

Im Gegensatz zu den unter 1. beschriebenen Ketiminoboranen sind $Ph_2C{=}NBMe_2$ 17, $Ph_2C{=}NBPhCl$ 18 und $Ph_2C{=}NBF_2$ 19 bei Rauntemperatur dimer.

Der Ersatz der Ph-Gruppe im $Ph_2C{=}NBPh_2$ durch Methylgruppen bewirkt eine geringere sterische Abschirmung des B-Atoms, und damit eine Erhöhung der Dimerisierungstendenz. In 18 reicht die durch den induktiven Effekt des Cl-Atoms verstärkte π-Bindung zwischen B und N nicht aus, um das Molekül noch als Monomeres zu stabilisieren. In den Dimeren liegt vermutlich ein 4-Ring mit alternierender BN-Kette vor; im $Ph_2C{=}N{-}BClPh$ dürfte das Cl-Atom wegen seiner schlechteren Donoreigenschaften nicht als Brückenatom fungieren.

17 und 18 bilden schon bei Temperaturen $< 0^{\circ}C$ das Dimere, das sich aus Toluol zu farblosen Nadeln umkristallisieren läßt. Beide Verbindungen sind in Pentan, THF, Äther, 19 auch in CH_2Cl_2, unlöslich. Der Schmelzpunkt von 18 liegt bei $180^{\circ}C$ (Lit.[17] $173^{\circ}C$), der von 19 bei $231^{\circ}C$ (Lit.[21] $237\text{-}238^{\circ}C$). Eine Bestimmung des MG war bei beiden Substanzen infolge der Unlöslichkeit in Benzol nicht durchführbar, jedoch ermöglichte die Flüchtigkeit im HV (Sublimationspunkt von 17 $160^{\circ}C/0{,}1$ Torr) die Aufnahme eines Massenspektrums.

b) Versuche zur Darstellung von $Ph_2C{=}NBPhMe$

Da einerseits $Ph_2C{=}NBPh_2$ monomer, $Ph_2C{=}NBMe_2$ dimer ist, lag es nahe, das Ketiminoboran mit einer Ph- und einer Methylgruppe am B-Atom, $Ph_2C{=}NBPhMe$, 20, auf seine Dimerisationstendenz zu prüfen. Dementsprechend wurde versucht, 20 durch Reaktion von $Ph_2C{=}NBPhCl$ mit $LiCH_3$ darzustellen:

$$Ph_2C{=}N{-}B\langle^{Ph}_{Cl} + LiMe \longrightarrow Ph_2C{=}N{-}B\langle^{Ph}_{Me} + LiCl \qquad (35)$$

Wir erhielten bei dieser Umsetzung jedoch nur ein zähflüssiges Reaktionsgemisch, das sich weder destillieren noch kristallisieren ließ.

Vermutlich läuft neben obiger Reaktion vorwiegend eine Addition von LiR an die C=N-Doppelbindung [22)36)] ab:

$$>C{=}N- + LiMe \longrightarrow >\underset{\displaystyle Me}{\overset{|}{C}} - \underset{\displaystyle Li}{\overset{|}{N}} - \qquad (36)$$

c) Dimeres Diphenylketimino-difluorboran

BF_3 lagert sich leicht an Silylamine unter Adduktbildung an:

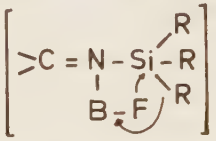
$$R_3SiNR'_2 + BF_3 \longrightarrow R_3SiNR'_2 \times BF_3 \qquad (37)$$

Gleiches gilt auch für BCl_3 und BBr_3. Die Geschwindigkeit zur Abspaltung von Me_3SiX aus $Me_3SiNR_2 \times BX_3$ steigt in der Reihe X = F Cl Br an. Diese Komplexe spalten je nach der Natur der Silylkomponente schwerer oder leichter Me_3SiF ab [23)37)38)]:

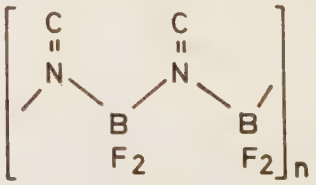
$$R_3SiNR'_2 \times BF_3 \xrightarrow{T} R_3SiF + R'_2N\text{-}BF_2 \quad (38)$$

Nach dem Aufkondensieren von BF_3 auf eine Pentanlösung von $Ph_2C{=}N\text{-}SiMe_3$ bei -180°C erhielten wir den Komplex $Ph_2C{=}N\text{-}SiMe_3 \times BF_3$ 21 beim Auftauen in geringer Ausbeute, Fp. 257-260°C (Rote Schmelze).

Das Protonenspektrum von 21 zeigt zwei Signale für die $-SiMe_3$-Gruppe und einen kleinen Peak bei τ = + 0,4 ppm, der einer B-Me-Gruppe zugeordnet werden kann. Dieser Befund deutet daraufhin, daß (in geringem Maß) ein Austausch von Me-Gruppen am Si gegen F-Atome des Bors stattfindet. Der



nucleophile Angriff des F am Si- führt in diesem Falle also nicht zur Abspaltung einer Me_3SiF-Molekel, sondern zur Wanderung einer im Komplex positivierten Me-Gruppe. Beim Erhitzen auf 180°C im HV reagiert 21 unter Abspalting von Me_3SiF. Das entstehende $(Ph_2C{=}NBF_2)_2$ ist vermutlich dimer, gegen eine polymere Struktur 22 spricht die



22

Löslichkeit in Ch_2Cl_2. Wie die anderen dimeren Iminoborane ist $(Ph_2C{=}N\text{-}BF_2)_2$ unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, weist einen hohen Schmelzpunkt (278-280°C, Lit 286°C)

und Unempfindlichkeit gegen Hydrolyse auf. Das MG konnte wegen der Unlöslichkeit in Benzol nicht bestimmt werden.

d) Umsetzung von BBu_3 + $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$

Boralkyle reagieren mit Metallamiden unter Alkyl-Amin-Austausch:

$$BR_3 + Me(NR'_2)_x \longrightarrow BR_2NR'_2 + Me(NR'_2)_{x-1}R \quad (39)$$

Me = Al [39], Sn[40], P

Mit Boramiden reagieren sie unter Komproportionierung:

$$BR_3 + B(NR'_2)_3 \longrightarrow BR_2NR'_2 + B(NR_2)_2R \quad (40)$$

Dagegen ist über die Reaktion von BR_3 mit Silylaminen nichts bekannt. Angesichts der höheren Reaktionsfähigkeit der Iminosilane im Vergleich zu Aminosilanen erwarteten wir eine Reaktion nach (39) zwischen BR_3 und $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$. Bis 200°C Reaktionstemperatur konnte aber keine Substitution festgestellt werden im Sinne der Gleichung:

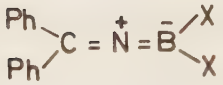
$$Ph_2C{=}N{-}SiMe_3 + BBu_3 \longrightarrow Ph_2C{=}N{-}BBu_2 + Me_3SiBu$$

III. Spektroskopische Untersuchung der Ketiminoborane

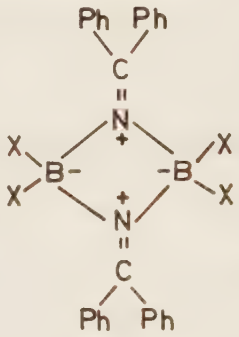
1. IR-Spektren:

Die IR-Spektren der Diphenylketiminoborane wurden als Nujolemulsion, in CCl_4 als Lösungsmittel und als KBr-Preßling im Bereich von 4000 - 400 cm^{-1} aufgenommen. Sie sind durch die Banden der Phenylgruppen und der Bor-

ständigen Alkylgruppen sehr bandenreich; die charakteristischste Bande im IR-Spektrum ist die Valenzschwingung der >C=N-Gruppe. Durch ihre Lage in den Spektren der Ketiminoborane läßt sich eindeutig erkennen, ob sie monomer 23 oder dimer, bzw. assoziiert 24 vorliegen.



23



24

Denn in den monomeren Verbindungen ist die >C=N-Valenzschwingung, die in den Ketiminen selbst im Bereich von 1600-1650 cm^{-1} liegt [22)42)], durch Kopplung mit der gleichrassigen BN-Valenzschwingung um ca. 150 Wellenzahlen nach oben verschoben [a)]. >C=N- und BN-Valenzschwingung treten nicht mehr unabhängig voneinander auf, sonder als "antisymmetrische" und "symmetrische" Gerüstschwingung >C=N-B< .

---

a) K. Wade [24)], M.F. Lappert [14)] und A. Meller führen das als Beweis für eine lineare, allenähnliche Struktur der monomeren Iminoborane ab, da in den Allenen die assymmetrische Valenzschwingung bis 1900 cm^{-1} auftritt [43)].

Die Lage der "νBN" kann also nicht mehr ohne weiteres auf Substituenteneinfluß zurückgeführt werden, sondern kann auch den Grad der Kopplung ausdrücken.
In den dimeren Ketiminoboranen koppelt die >C=N-Valenzschwingung aus Symmetriegründen nicht mehr (oder nur noch schwach) mit der BN-Valenzschwingung und fällt dadurch wieder in den Bereich von 1600-1650 cm^{-1}. Tabelle 2 zeigt die von uns gemessenen >C=N-Valenzschwingung der Ketiminoborane und zum Vergleich die Literaturwerte :

Tabelle 2: >C=N-Valenzschwingung der Ketiminoborane

$Ph_2C=N-BPh_2$	1785	1786 [24]
$Ph_2C=N-BPhCl$	1605	1612 [24]
$(Ph_2C=N-BMe_2)_2$	1655	1662 [24]
$Ph_2C=N-BÄt_2$	dimer 1640, monomer 1783	1793 [24]
$Ph_2C=N-BPr_2$	1785	
$Ph_2C=N-BBu_2$	1785	
$(Ph_2C=N)_2BNMe_2$	1660-1675	
$Ph_2C=N-SiMe_3 \times BF_3$	1615	
$Ph_2C=N-BF_2$	1610	1620 [19]

In Tabelle 3 ist die >C=N-Valenzbande einiger in der Literatur beschriebener Iminoborane und Imine aufgeführt:

Tabelle 3: Vergleichswerte zu Tabelle 2

Imin	ν >C=N- (cm^{-1})
$(Ph_2C{=}N)_2BPh_2$	1672 [24]
$(Ph_2C{=}N)_3B$	1650 [24]
$Br_2BN{=}CPh_2$	1685 [19]
$Cl_2BN{=}CPh_2$	1590 [19]
$J_2BN{=}CPh_2$	1602 [19]
$(Bu_2B{-}N{=}CHt{-}Bu)_n$	1668 [13]
$(Cl_2B{-}N{=}CHt{-}Bu)_n$	1684 [13]
$(Br_2B{-}N{=}CHt{-}Bu)_n$	1662 [13]
$Ph_2C{=}NH$	1603
$Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$	1650 [32]
$Ph_2C{=}NH{\cdot}BF_3$	1628

Wie die Tabelle zeigt, liegen die >C=N-Banden für dimere Iminoborane durchwegs über dem des Diphenylketimins selbst, da allgemein Ketimine bei Koordination am N-Atom eine Erhöhung der >C=N-Frequenz erfahren. Schwerer zuzuordnen ist die BN-Valenzbande (oder "symmetrische >C=N-B-Schwingungsbande) in den Monomeren . Durch Kopplung müßte sie aus dem Bereich von 1900-1500, in dem BN in Aminoboranen normalerweise auftritt [44], nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sein. A. Meller [11] ordnet in monomeren Iminoboranen eine starke Bande unter 1400 cm^{-1}, die in den dimeren fehlt, der (verkoppelten) BN-Valenzschwingung zu.

In den tetrakoordinierten Dimeren kann die $(BN)_2$-Ringschwingung nur noch bedingt mit den Monomeren verglichen

werden. In dimeren Aminoboranen ist sie um 200-400 Wellenzahlen niederfrequent verschoben (da das Bor vierbindig und formal negativ geladen ist) und wird im Bereich 1050-985 cm^{-1} gefunden [45]. In dimeren Iminoboranen wird eine starke Bande im Bereich von 1050-985 cm^{-1} der $(BN)_2$-Ringschwingung zugeordnet [12].

Im folgenden soll versucht werden, einige Spektren von Ketiminboranen durch Vergleich mit den Spektren ähnlicher Aminoborane, qualitativ zu deuten.

a) IR-Spektrum von $Ph_2C{=}N{-}BPh_2$

Ein Vergleich mit dem Spektrum von $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ [32)46)] zeigt, daß $\nu Si(CH_3)_3$ und δ_{as} $Si(CH_3)_3$ verschwunden sind,

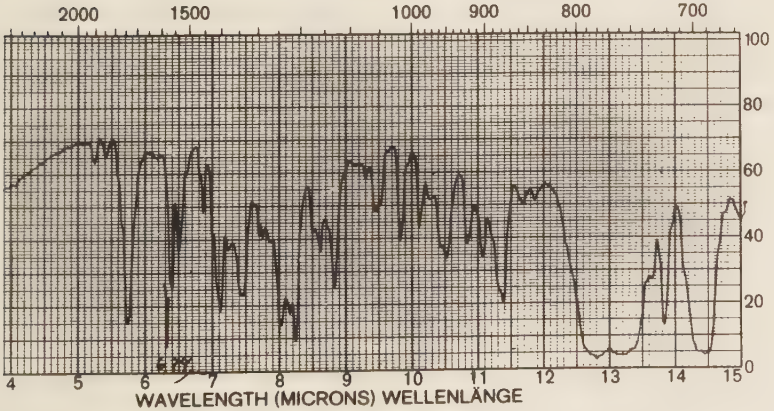


Abb. 1: IR-Spektrum von $Ph_2C{=}N{-}BPh_2$ in CCl_4

während im Bereich von $\delta_s Si(CH_3)_3$ (1250-1260 cm^{-1}) und von ν(SiN) bei 900 cm^{-1} neue Banden auftreten. Die Zuordnung der einzelnen Banden erfolgte im Vergleich mit den Angaben von D.H. Whiffen [47] für die inneren Schwingungen des monosubstituierten Benzolkerns und den von H.J. Becher und H.J. Baechle [48] für die Schwingungen des Tetraphenylaminoborans [48]:

Tabelle 4: IR-Spektrum von $Ph_2C{=}N{-}BPh_2$ [a]

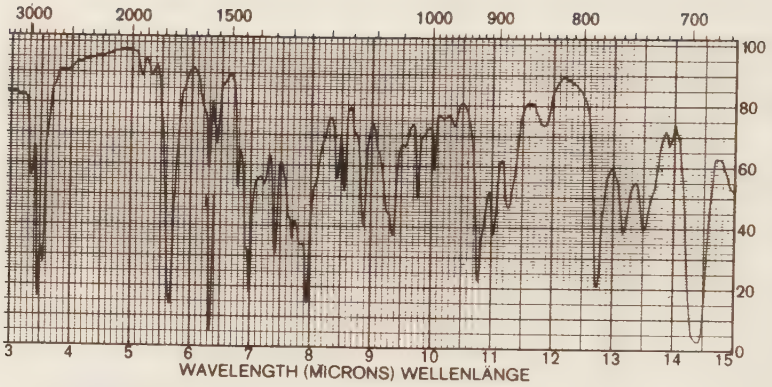
cm^{-1}	Zuordnung	cm^{-1}	Zuordnung
3290 st	Oberschwing.?	1060 Sch	ß CH
3000-60 st	νCH	1030 m	
		998 m	νR
1780-90 sst	ν_{as} CNB		
1810 Sch		980 w	
		955 st	
1590 w	νR	960	γCH
1570 m		928 m	
1500 w	νR	908 st	
1488 m		882 sst	
1423 sst		888 Sch	ν_2s BPh_2
		895 Sch	
1370-80 st	ν_s CNB?		
1270 sst	ß CH	858 m	
1245 st	ν_{as} BPh_2	848 m	γCH
1230 st		805 m	
1175 st	ß CH		
1190 m	ν_s BPh_2		
1145 st			
1160 Sch	ß CH		
1070 m			

Der ν_s(CNB) ordnen wir die breite Bande bei 1370-80 cm^{-1} zu.

[a] Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, Sch = Schulter,

b) IR-Spektren von $Ph_2C{=}NB\ddot{A}t_2$ (monomer), $Ph_2C{=}NBPr_2$ und $Ph_2C{=}NBBu_2$

Die IR-Spektren dieser Ketiminoborane ähneln sich naturgemäß stark. Die Banden der Ph_2C-Gruppe werden im Vergleich mit dem Spektrum des $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$, die des $-BR_2$-Teiles durch Vergleich mit den Spektren des $B\ddot{A}t_3$ und BMe_3 [49], des $Me_2B{-}N{=}C{=}O$ [50] und Me_2BBr [51] zugeordnet. Bei 1360 cm^{-1} tritt eine starke Bande in den monomeren Verbindungen auf, die in den dimeren $(Ph_2C{=}NBR_2)_2$ fehlt. Wir ordnen sie deshalb der ν_s(CNB) zu. Da in diesem Bereich starke δCH_3-Banden auftreten, ist eine eindeutige Festlegung nicht möglich.



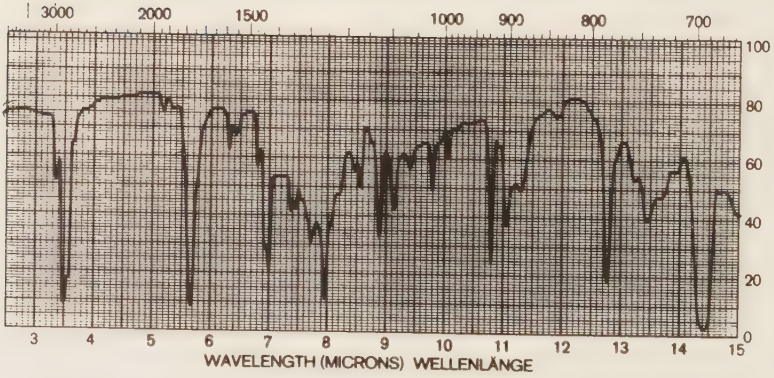


Abb. 2: IR-Spektrum von $Ph_2C{=}NBÄt_2$ (monomer, Film)

Abb. 3: IR-Spektrum von $Ph_2C{=}NBBu_2$ (Film)

Tabelle 5: IR-Spektren von $Ph_2C{=}NBR_2$ (R = Ät (I), Pr (II), Bu (III))

I	II	III	Zuordnung
3020-80	3020-80 st	3020-80	νCH (arom)
2860-960	2860-960 sst	2860-960	νCH (aliph)
1782	1785 sst	1785	ν_{as} CNB
1830 Sch	1830 Sch		
1600	1600 m	1600	
1567	1567 m	1567	
1578	1578 m	1578	νR
1488	1488 st	1488	
1455	1442 sst	1442	
1448	1448 Sch	1448	δ_{as} CH_2, CH_3
	1460 Sch	1462 Sch	
	1370 st	1375	δ_s CH_3
1360	1360 st	1360	ν_s (CNB) ?
1320	1332 st		δ CH_2, CH_3
1310	1310 st	1312	νR
1268	1268 sst	1268	δ CH_3
1248 Sch	1248 st	1228	
1190	1190 m	1190	ß CH
1175	1175 m	1177	
1130	1132 st	1132	ν_{as} BC_2
1090	1098 st	1105	ß CH
	1100 Sch		
998	997 m	998	νR, ν_s BC_2?
928	928 sst	928	γ CH
908	905 st	907	
885	885 st	887	ϱ CH_3
830	830 m	835	

c) IR-Spektrum von $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$

Die Lage der >C=N-Valenzschwingung unter 1800 cm^{-1} zeigt, daß sie nicht (oder nur schwach) mit der (BN) verkoppelt ist. Danach mußte die $\nu_{as}(BN_3)$ im Bereich von ca. 1500 cm^{-1} zu suchen sein [52]. Für $\nu_{as}(BN_2)$ von $Me_2B(NCO)_2$ gibt M.F. Lappert die Absorption bei 1550 cm^{-1} an [53]. Wir fanden bei 1510 cm^{-1} (Schulter 1520 cm^{-1}) eine starke Bande, die in den monomeren Dialkylketiminoboranen fehlt; wir ordnen sie deshalb einer $\nu_{as}(BN_2)$ im $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$ zu.

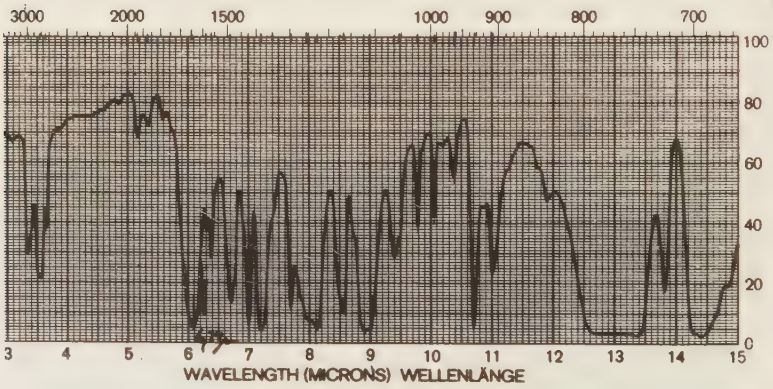
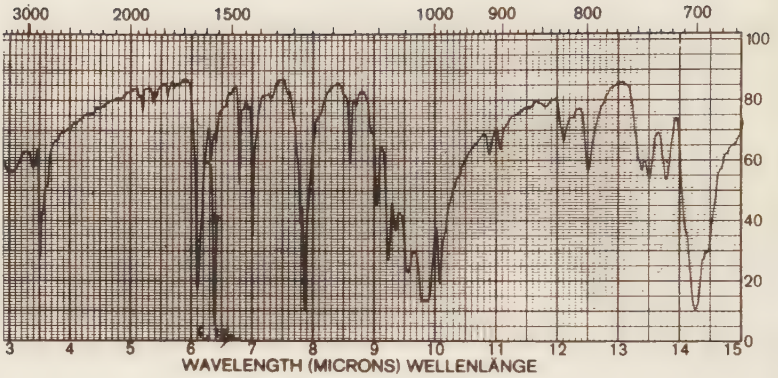


Abb. 4: IR-Spektrum von $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$ in CCl_4

d) IR-Spektren von $(Ph_2C{=}NB\ddot{A}t_2)_2$ und $(Ph_2C{=}NBMe_2)_2$

Die IR-Spektren der dimeren Ketiminoborane weisen (außer der unterschiedlichen Lage der >C=N-Bande, auf die bereits verwiesen wurde) einige erhebliche Unterschiede im Vergleich mit den Spektren der monomeren auf.
Das Spektrum des dimeren $(Ph_2C{=}N{-}B\ddot{A}t_2)_2$ ist wesentlich bandenreicher als das des monomeren, ein Zeichen dafür, daß der Vierring eine geringere Symmetrie als D_{2h} besitzen wird.
Im Bereich von 1000-1100 cm^{-1} treten bei den Dimeren starke Bandenkomplexe mit Maxima bei 1060 cm^{-1} (für $(Ph_2C{=}NB\ddot{A}t_2)_2$) bzw. bei 1020 cm^{-1} (für $(Ph_2C{=}NBMe_2)_2$) auf, die wir in Übereinstimmung mit Literaturangaben (1020 cm^{-1} für $(PhClB{-}N{=}CCl_2)_2$ [12]) der $(BN)_2$-Ringschwingung zuordnen. Sie liegt damit etwas höher als die entsprechende Valenzschwingung dimerer Aminoborane (Pr_2NBHCl [45] bei 975 cm^{-1}, $(MeB(NMe_2)Cl)_2$ [28] bei 931-980 cm^{-1}).



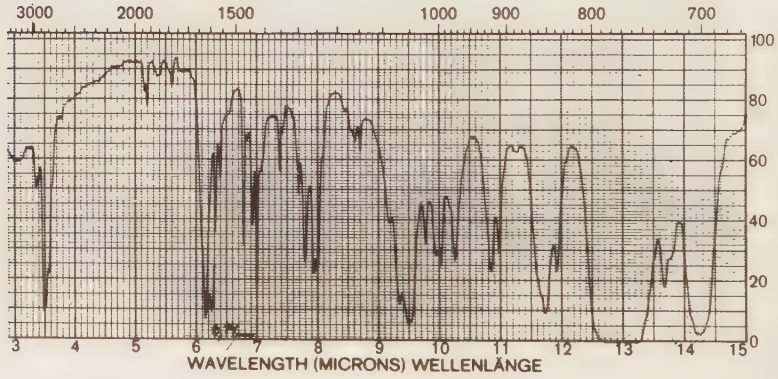


Abb. 5: IR-Spektrum von $(Ph_2C{=}NBMe_2)_2$ (KBr-Preßling)

Abb. 6: IR-Spektrum von $(Ph_2C{=}NBÄt_2)_2$ (in CCl_4)

2. ^{11}B-NMR-Spektren

Da die chemische Verschiebung des ^{11}B-Signals von der sterischen und elektronischen Umgebung des B-Atoms abhängt, sollte aus der Lage des ^{11}B-Signals der Ketiminoborane etwas über den Grad ihrer Oligomerisation ausgesagt werden. Denn die ^{11}B-Spektroskopie ist eine sichere Methode zur Feststellung des Übergangs einer drei- in eine vierbindige Borverbindung.
So beweisen die ^{11}B-Kernresonanzspektren der Ketiminoborane, daß $Ph_2C{=}N{-}BPh_2$, $Ph_2C{=}N{-}BPr_2$, $Ph_2C{=}N{-}BBu_2$ und $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$ in Lösung bei RT monomer vorliegen. Dagegen dissoziiert das dimere $Ph_2C{=}N{-}BPhCl$ (in Toluol) bis 110°C nicht merklich. Das ^{11}B-Signal von $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3xBF_3$ und $(Ph_2C{=}NBF_2)_2$ liegt nahe 0 ppm, der Unterschied in den Bindungsverhältnissen scheint zwischen Dimeren und Addukt gering zu sein. Die Lage spricht zweifelsfrei für Bor der Koordinationszahl 4. Es läßt sich keine B-F-Kopplung feststellen; allerdings ist das Signal relativ breit. Das Spektrum von $(Ph_2C{=}NBMe_2)_2$ zeigt, daß es bei RT, in Ch_2Cl_2 gelöst, vorwiegend dimer vorliegt, während sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 80°C in Toluol ca. 50% Monomerisierung nachweisen läßt (vgl. S.36).
Die Dimerisierungstendenz ist bei $Ph_2C{=}NBÄt_2$ wesentlich geringer. Oberhalb des Schmelzpunktes von 69-70°C liegt es rein monomer vor; löst man die feste, dimere Verbindung in Benzol, so läßt sich nach einer Stunde kein Dimeres mehr nachweisen. Erst bei mehrtägigem Stehen in CH_2Cl_2 bei tiefen Temperaturen stellt sich das monomer-dimer-

Gleichgewicht ein.

Das Gleichgewicht

$$2\ Ph_2C{=}NBR_2 \rightleftharpoons (Ph_2C{=}NBR_2)_2$$

liegt in Lösung für R = Me bei RT ganz auf der rechten, für R = Ät ganz auf der linken Seite.

In Tabelle 6 sind die chemischen Verschiebungen der Ketiminoborane und, zum Vergleich, einige von Aminoboranen [55] aufgeführt.

Tabelle 6: Chemische Verschiebung $\delta^{11}B$ der Ketiminoborane und einiger Vergleichssubstanzen

	Monomeres	Dimeres
$Ph_2C{=}NBPh_2$	-32,5	
$Ph_2C{=}NBMe_2$	-36,5	-7,0
$Ph_2C{=}NBÄt_2$	-38,5	-11,3
$Ph_2C{=}NBPr_2$	-37,4	
$Ph_2C{=}NBBu_2$	-36,6	
$(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$	-29,8	
$Ph_2C{=}NBPhCl$		-9,2
$Ph_2C{=}N{-}SiMe_3 x BF_3$	+ 0,5	
$Ph_2C{=}N{-}BF_2$		-0,8
$(Bu_2B{-}N{=}CHt{-}Bu)_n$	-38,8	-7,4
$(Cl_2B{-}N{=}CHt{-}Bu)_n$		-4,5
$(Br_2B{-}N{=}CHt{-}Bu)_n$		-4,3
Me_2BNMe_2	-44,6	
Ph_2BNMe_2	-41,8	
$B(NMe_2)_3$	-27,3	
BF_3 x NMe_3	- 0,6	

Im Vergleich zu den Aminoboranen ist bei den Ketiminoboranen eine deutliche Verschiebung um ca. 8 ppm nach höherem Feld festzustellen. Offensichtlich ist es die π-Wechselwirkung des Boratoms mit dem >C=N-System, die den δ_π [54]-Anteil der chemischen Verschiebung δ vergrößert. Dies spricht für das Vorliegen einer allenähnlichen Struktur der Ketiminoborane.

Ähnliches beobachtete man beim Ersatz einer Methylgruppe im BMe_3 durch Vinyl-Gruppen [55]: Mit zunehmender Zahl von Vinylgruppen wird das ^{11}B-Signal nach höherem Feld verschoben. Auch hier überschneidet sich die im Vergleich zur Methylgruppe stärkere Elektronegativität der Vinylgruppe mit dem Einfluß des π-Elektronensystems auf die elektronische Umgebung des Boratoms.

Bestimmung des monomer-dimer-Gleichgewichtes von $Ph_2C{=}N{-}BMe_2$ und $Ph_2C{=}NBÄt_2$

Die ^{11}B-Kernresonanzspektren von $Ph_2C{=}N{-}BMe_2$ wurden zwischen +20 und +100°C in Toluol, die des $Ph_2C{=}NBÄt_2$ zwischen 0 und -80°C in ca. 5%iger CH_2Cl_2-Lösung vermessen. Aus den Signalflächen ergeben sich die Molenbrüche $X_{monomer}$ und X_{dimer} und daraus die Gleichgewichtskonstante K_X :

$$K_X = X_{dimer} : X^2_{monomer}$$

Die Meßwerte sind in Tabelle 8 eingetragen.

Tabelle 8: Ergebnisse der Monomer-Dimer-Messungen

	t(°C)	$\frac{1}{T}10^5$(°K^{-1})	X_{mon}	X_{dim}	K_X	ln K_X
$Ph_2C{=}NBMe_2$	40	319	0,231	0,195	3,655	1,295
	60	300	0,232	0,147	2,731	1,004
	80	283	0,216	0,033	0,7063	-0,346
	100	268	0,236	0,04	0,7182	-0,331
$Ph_2C{=}NBÄt_2$	0	366	0,256	0,015	0,229	-1,47
	-20	395	0,433	0,031	0,157	-1,85
	-40	429	0,393	0,04	0,258	-1,35
	-60	470	0,285	0,059	0,726	-0,319
	-80	521	0,240	0,104	1,805	+0,591

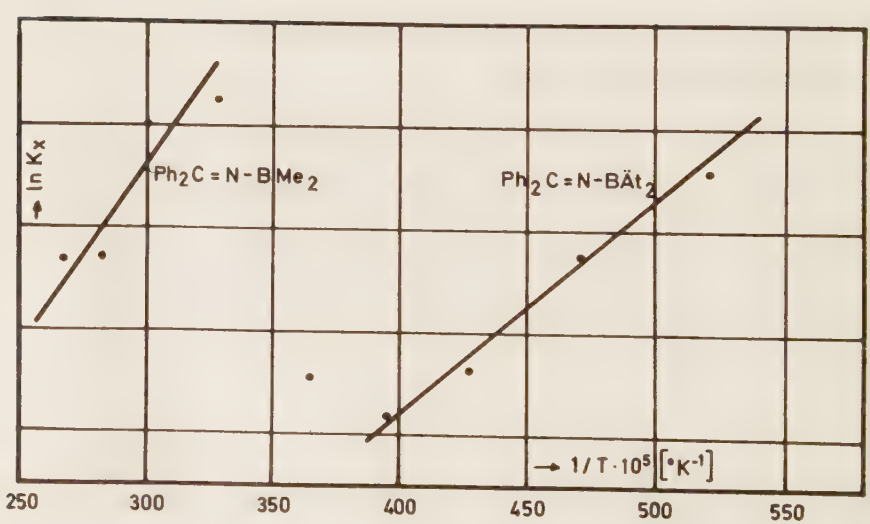


Abb. 7: Darstellung der Monomer-Dimer-Gleichgewichte zur Ermittlung von ΔH und ΔS

Die Dimerisierungsenthalpie ΔH und die Dimerisierungsentropie ΔS ergibt sich aus den Gleichungen

$$\ln K_X = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \qquad (41)$$

und

$$\frac{d \ln K_X}{d \frac{1}{T}} = \frac{-\Delta H}{R} \qquad (42)$$

In Abb. 7 sind die Werte von $\ln K_X$ gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Die graphische Auswertung liefert zusammen mit Gl. (41) und (42) $-\Delta H$ und $-\Delta S$. Es ergibt sich für

	$-\Delta H$ (kcal)	$-\Delta S$ (Cl)
$Ph_2C{=}N{-}BMe_2$	7,9	23,0
$Ph_2C{=}N{-}BÄt_2$	4,1	19,8

Diese Werte zeigen die im Vergleich zu Aminoboranen verstärkte Tendenz der Diphenylketiminoborane zur Dimerisierung.

Die Dimethylaminoborane des Typs $Me_2NBR_1R_2$ dimerisieren nur, wenn mindestens 1 Halogen am Boratom gebunden ist (vgl. S.17). So liegen die ΔH-Werte für die Dimerisierungsenthalpie von $Me_2NBClMe$ bei 11,9 kcal, für Me_2NBMeF bei 8,8 kcal [26].

Andererseits ist dieser Wert für $Bu_2BN{=}CHt\text{-}Bu$ größer (-16,8 kcal) [56]. Dies dürfte auf den geringeren sterischen Effekt der $-C\langle^{H}_{t\text{-}Bu}$- gegenüber der Ph_2C-Gruppe zurückzuführen sein; denn $Ph_2C{=}NBBu_2$ zeigt keine Dimerisierungstendenz.

3. ^{1}H-NMR-Spektren der Ketiminoborane

In Tabelle 9 sind die ^{1}H-NMR-Spektren der Ketiminoborane zusammengestellt. Die Spektren wurden in CH_2Cl_2 aufgenommen, der Lösungsmittelpeak diente zugleich als Locksignal. Die chemische Verschiebung ist in τ angegeben und bezieht sich auf TMS als internen Standard. Nicht angegeben sind die Multipletts der Phenylprotonen, die immer bei τ = 2,3-2,7 im Verhältnis 2:3 (für ortho- bzw. meta- und para-Protonen) auftreten. In Spalte 2 sind die τ-Werte der Alkylgruppen, in Spalte 3 das gefundene und berechnete Verhältnis Phenyl- : Alkylprotonen aufgeführt.

Tabelle 9: ^{1}H-NMR-Spektren der Ketiminoborane

	Chem. Verschieb. (τ)	Verhältnis Phenyl/Alkyl gef.	ber.
$(Ph_2C{=}NBMe_2)_2$	9,75, 10,2	2,0	1,67
$Ph_2C{=}NBÄt_2$	8,7 - 9,2	1,01	1,0
$Ph_2C{=}NBPr_2$	8,4 - 9,3	1,42	1,40
$Ph_2C{=}NBBu_2$	8,4 - 9,3	1,75	1,8
$(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$	7,4	3,45	3,3
$Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ x BF_3	9,44 10,4	',4	1,11

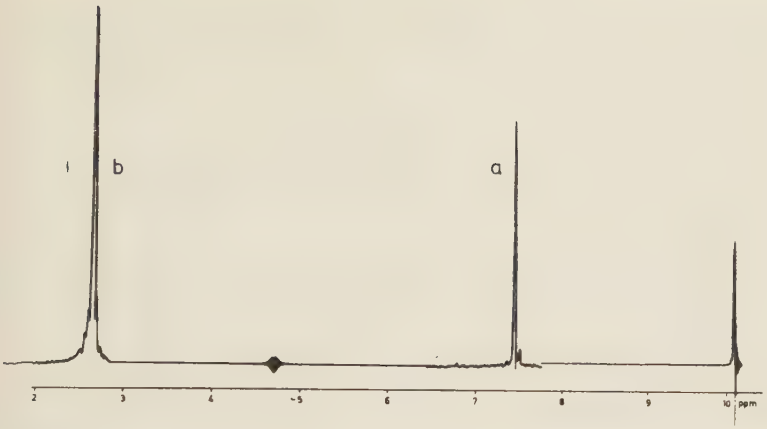


Abb. 8: PMR-Spektrum von $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$
(a): NMe_2-Gruppe (b): Ph-Gruppe

Im Spektrum des $Ph_2C{=}NBMe_2$ ist das schwache Signal bei 9,75 ppm dem monomeren, das Signal bei 10,2 ppm dem dimeren Anteil zuzuordnen.

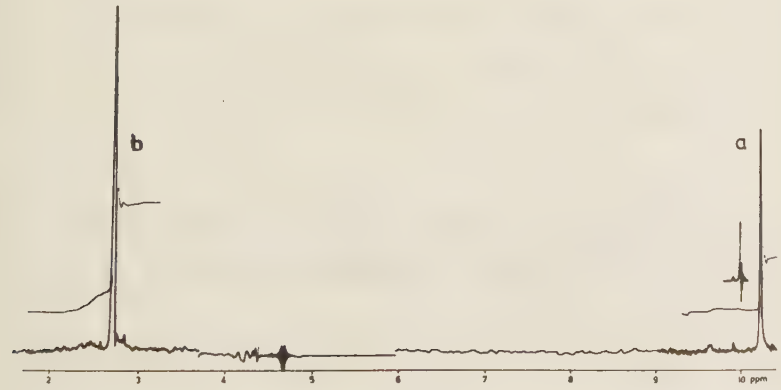


Abb. 9: PMR-Spektrum von $(Ph_2C{=}N{-}BMe_2)_2$
(a): BMe_2-Gruppe (b): Ph-Gruppe

Denn nur bei vierbindigem Boratom erscheinen infolge des geringen induktiven Effekts bor-ständige Methylgruppen >10 ppm [a].

Das Verhältnis der beiden Signale zeigt, daß die Verbindung vorwiegend dimer vorliegt [b], im Gegensatz zu den Angaben von K. Wade [17].

Die Spektren der Ketiminoborane mit anderen Alkylgruppen erscheinen als komplexe Multipletts, insbesondere zeigt das A_3B_2-System der Äthylgruppen nicht mehr wie sonst, wenn die Äthylgruppe an andere Elemente gebunden ist, ein Triplett und ein Quartett. Im Spektrum des $Ph_2C{=}N{-}BÄt_2$ wurde durch Vergleich mit den von P.C. Corio [58] theoretisch berechneten A_3B_2-Spektren die interne chemische Verschiebung $\Delta\delta(CH_3{-}CH_2)$ zu + 0,16 ppm bestimmt. Da die $\Delta\delta(C_2H_5)$-Werte von B-Äthylverbindungen in linearer

---

a) Der Wert für BMe_3 liegt bei τ = 9,24, $Me_2N{-}BMe_2$ bei 9,75, für $BMe_3{-}NMe_3$ bei 10,34 ppm [57].
Für $(\overset{H}{\underset{Me}{\diagdown\!\diagup}}C{=}N{-}BMe_2)_2$ wird 10,08 ppm [7] angegeben.

b) Die Intensität des Signals für den monomeren Anteil ist zu schwach, um das Integrationsverhältmis bestimmen zu können.

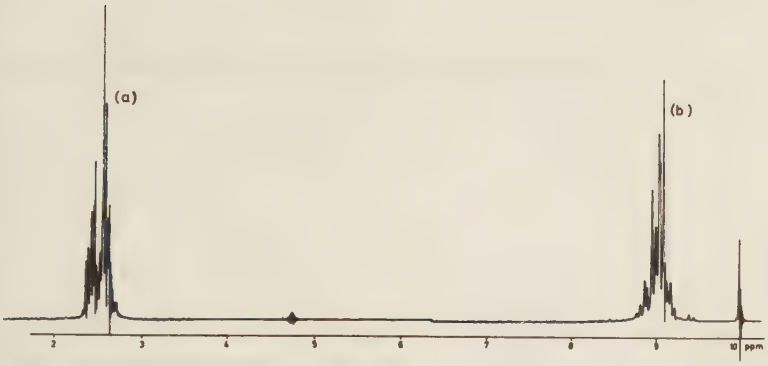


Abb. 10: PMR-Spektrum von $Ph_2C{=}N{-}BÄt_2$
(b): C_2H_5-Gruppe (a): Phenyl-Gruppe

Beziehung zur Elektronegativität des Bors stehen [59)60)], ergibt sich aus

$$EN = 0{,}51 \quad \Delta\delta(C_2H_5) \quad + \quad 2{,}32 \quad [26)] \qquad (43)$$

für das B-Atom in $Ph_2C{=}NBÄt_2$ eine Elektronegativität von 2,4. Sie liegt damit höher als in Aminoboranen, bei denen $\Delta\delta(C_2H_5)$ durchwegs negativen Wert besitzt.

Das Addukt $\begin{matrix} Ph \\ Ph \end{matrix}\!\!>\!C{=}N\!<\!\begin{matrix} SiMe_3 \\ \rightarrow BF_3 \end{matrix}$ zeigt zwei Signale für die $-SiMe_3$-Gruppen, da die freie Drehbarkeit um die Si-N-Bindung durch sterische Hinderung durch die BF_3-Gruppe aufgehoben ist, wie eine Betrachtung des Kalottenmodells zeigt. Dadurch sind die Protonen der Methylgruppen nicht mehr äquivalent. Wie schon erwähnt

wurde (vgl. S.20), rührt das Signal bei 10,4 ppm wahrscheinlich von einer B-Me-Gruppe her.

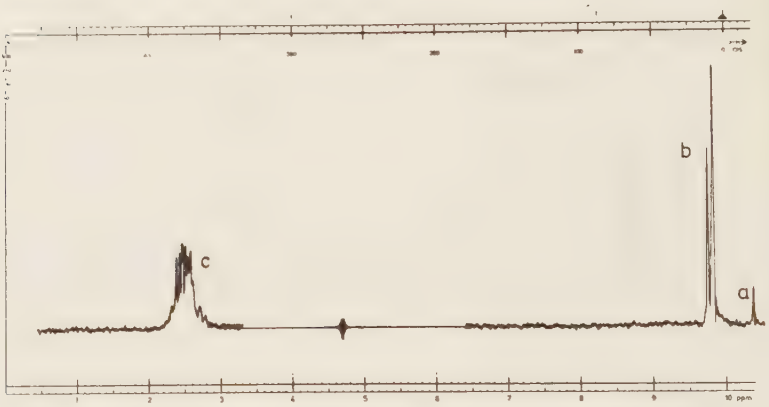


Abb. 11: ^{1}H-NMR-Spektrum von $Ph_2C{=}N{\rightarrow}BF_3{-}SiMe_3$
(a): B-Me (b): $-SiMe_3$ (c): Ph

4. Massenspektren der Ketiminoborane

Die Massenspektren zeigen, daß alle vermessenen Ketiminoborane im Gaszustand monomer vorliegen, auch im Spektrum von $(Ph_2C{=}NBMe_2)_2$ wird kein Signal über dem Mutterpeak des monomeren Moleküls gefunden.

Das Fragmentierungsschema der Dialkylborane zeigt die bevorzugte Bildung von Fragmenten, die entweder eine positive Ladung stabilisieren oder durch Abspaltung energiearmer ungeladener oder radikalischer Teile entstehen. Erwartungsgemäß bildet sich bevorzugt (wegen der großen

Mesomeriestabilisierung) das Ion $Ph_2C{=}N^+$ (bzw. $Ph_2C{=}NH^+$) unter successiver Abspaltung der Alkylgruppen und/oder Trennung der B-N-Bindung; weniger leicht spalten Phenylgruppen ab. Auffallend ist in allen Spektren das Ion $PhBR^+$ und Ph_2B^+ (auch als doppelt geladenes Ion), es finden demnach weitgehende Umlagerungen während der Fragmentierung statt.

Im Spektrum von $(Ph_2C{=}N)_2BNMe$ fällt die außergewöhnlich starke Bildung des Ions $(Ph_2C{=}N)_2B^+$ (MZ = 371) auf, das isoelektronisch mit dem Kumulen $Ph_2C{=}C{=}C{=}C{=}CPh_2$ ist. Die NMe_2-Gruppe verliert leicht ein Proton und spaltet dann als Radikal $\dot{M}eN{=}CH_2$ ab, ein Vorgang, der allgemein bei Aminoboranen beobachtet werden kann [61].

Im folgenden sind die Massenspektren von $Ph_2C{=}NBR_2$ (R = Me, Ät, Pr, Bu) und $(Ph_2C{=}N)_2BNMe$, sowie das Zerfallsschema des letzteren angegeben. In Spalte 1 sind die Massenzahlen M/e der gefundenen peaks eingetragen. Bruchstücke, die ein B-Atom enthalten, zeigen bei MZ -1 (MZ = Massenzahl des Hauptsignals) einen Isotopenpeak im Intensitätsverhältnis 1 : 4. Bei Fragmenten mit relativ hohem C-Gehalt ist der ^{13}C-Isotopenpeak zu sehen, er beträgt bei n C-Atomen n·1,12% der Molekülionenspitze [62]. Für jedes Fragment ist jeweils nur die MZ des Hauptpeaks der Isotopengruppe angegeben.

Spalte 2: beobachtete Häufigkeit des Signals in %, bezogen auf das stärkste Signal.

Spalte 3: Formel des Fragments.

Tabelle 10: Massenspektrum bei 70 eV von $Ph_2C{=}NB\ddot{A}t_2$, MG = 249, Ionenquellentemp. 130°C, Elektronenemission 20 Amp.

249	1,4	$Ph_2C{=}N{-}B\ddot{A}t_2$
220	100,0	$Ph_2C{=}N{-}B\ddot{A}t$
192	5,6	$Ph_2C{=}NBH$
180	26,8	$Ph_2C{=}N$
179	53,6	$Ph_2C{=}N{-}H$
165	2,5	Ph_2B
125	19,0	
124	8,8	
117	20,2	PhBÄt
104	22,9	PhCNH
89	39,2	PhC
88	10,2	89-H
82,5	2,5	Ph_2B^{++}
77	19,0	Ph
69	12,8	$B\ddot{A}t_2$
51	10,1	C_4H_3
41	12,7	C_3H_5

Tabelle 11: Massenspektrum von $Ph_2C{=}NBPr_2$, MG = 277
Ionenquellentemp. 140°C, Elektronenemission 6 Amp.

277	3,6	$Ph_2C{=}N{-}B(C_3H_7)_2$
248	3,6	$Ph_2C{=}N{-}B\begin{matrix}CH_2\\C_3H_7\end{matrix}$
234	100,0	$Ph_2C{=}NBC_3H_7$
200	5,5	$PhCNB(C_3H_7)_2$
192	28,7	$Ph_2C{=}NBH$
181	33,0	$Ph_2C{=}NH$
180	62,2	$Ph_2C{=}N$
167	9,1	Ph_2CH
125	6,7	
104	28,1	$PhC{=}NH$
103	13,5	$PhC{=}N$
89	32,9	PhC
78	11,0	PhH
777	22,6	Ph
71	9,1	
51	12,2	C_4H_3
41	9,7	
27	7,9	

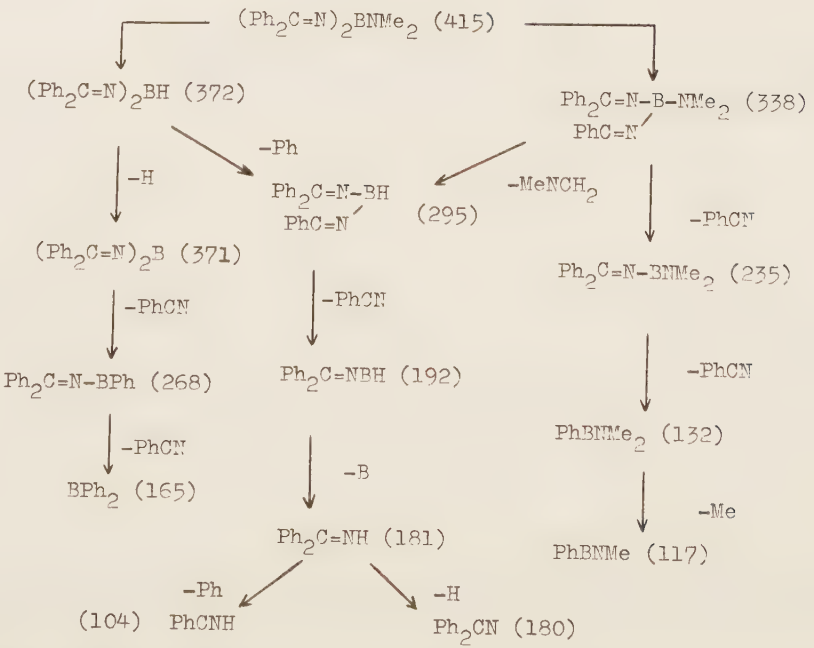
Tabelle 12: Massenspektrum von $Ph_2C{=}NBBu_2$, MG = 305

305	4,15	$Ph_2C{=}N{-}B(C_4H_9)_2$
263	4,1	$Ph_2C{=}NB\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}$
248	23,0	$Ph_2C{=}N{-}BC_4H_9$
209	38,5	$Ph_2C{=}N{-}B{-}CH_2{-}CH_3$
208	18,7	209-H
192	8,3	$Ph_2C{=}NBH$
181	82,0	$Ph_2C{=}NH$
180	100,0	$Ph_2C{=}N$
153	20,8	Ph_2-H ?
152	12,5	Ph_2-2H ?
125	5,7	$B(C_4H_9)_2$
104	36,5	$PhC{=}NH$
103	4,2	$PhC{=}N$
97	5,7	$B(C_4H_9)(C_2H_5)$
89	9,3	PhC
85	9,0	
78	13,0	PhH
77	25,0	Ph
57	8,3	C_4H_9
51	10,5	C_4H_3
41	15,6	C_3H_5

Tabelle 13: Massenspektrum von $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$, MG = 415
Ionenquellentemp. 0°, Elektronenemission 2 Amp.

415	34,0	$(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$
372	43,4	$(Ph_2C{=}N)_2BH$
371	49,5	$(Ph_2C{=}N)_2B$
338	22,6	$(Ph_2C{=}N)B(PhC{=}N)NMe_2$
295	2,8	$(Ph_2C{=}NH)B(PhC{=}N)$
268	1,7	$(Ph_2C{=}N)BPh$
235	6,2	$(Ph_2C{=}N)BNMe_2$
212	3,7	
192	2,0	$Ph_2C{=}NBH$
181	99,1	$Ph_2C{=}NH$
180	100,0	$Ph_2C{=}N$
165	7,2	Ph_2B
152	5,2	Ph_2-2H ?
132	11,3	$PhBNMe_2$
117	1,9	PhBNMe
104	85,5	PhC=NH
91	5,5	
78	31,2	PhH
77	75,2	Ph
51	52,2	C_4H_3
44	10,4	NMe_2
28	24,8	$N{=}CH_2$

Tabelle 14: Fragmentierungsschema von $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$



IV. Reaktion von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit Borhalogeniden

1. Allgemeines

In den Phosphiniminen $Ph_3P=N-R$ liegt eine formale Doppelbindung zwischen P und N vor, die sich durch eine zur σ-Bindung zusätzlichen Wechselwirkung zwischen Elektronen in p-Orbitalen des N-Atoms mit d-Orbitalen geeigneter Symmetrie am P-Atom beschreiben läßt. Entsprechend der Elektronegativitätsdifferenz zwischen P und N lassen sich zwei Grenzstrukturen formulieren

$$\underset{(25)}{R_3P=NR} \longrightarrow \underset{(26)}{R_3\overset{(+)}{P}-\underline{\underline{\overset{(-)}{N}}}-R}$$

die der Ylen- bzw. Ylid-Form der Phosphinmethylene entsprechen [63]. Die Phosphinimine sind stark nucleophil und reagieren leicht mit elektrophilen Agentien. Dies kann einerseits zur Phosphoniumsalzbildung nach (44) (gegenüber der Addition an die P=N-Doppelbindung bevorzugt),

$$R_3P=NR + R'X \longrightarrow (R_3P-NRR')^+ X^- \qquad (44)$$

$$R_3P=NH + MX_3 \longrightarrow R_3P=NH \times MX_3 \qquad (45)$$

andererseits zur Adduktbildung nach (45) führen.
Die Addukte zerfallen, falls X = Alkyl ist, unter Abspaltung von RH zu N-substituierten Phosphiniminen[66] im Sinne von (46)

$$R_3P=NH\times MR_3 \xrightarrow{T} R_3P=N-MR_2 + RH \qquad (46)$$

(M = Al, In, Ga, Zn, Cd)

Auf ähnliche Weise gelingt die Substitution der $SiMe_3$-Gruppe bei der Reaktion von $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ mit R_2PX [68] und MX_3 [67] (M = Al, Ga, In, X = Halogen):

$$Ph_3P{=}N{-}SiMe_3 + Ph_2PCl \longrightarrow Ph_3P{=}N{-}PPh_2 + ClSiMe_3 \quad (47)$$

bzw.

$$Ph_3P{=}NSiMe_3 + MX_3 \longrightarrow (Ph_3P{=}NMX_2) + XSiMe_3 \quad (48)$$

2. Darstellung von $Ph_3P{=}N{-}BR_2$ (R = Ph, Bu)

$Ph_3P{=}N{-}BPh_2$ (27) wurde von R. Appel et al [65] durch Umsetzung von $Ph_3P{=}NH$ mit BPh_3 über den Komplex $Ph_3P{=}NH \times BPh_3$ erhalten. Oberhalb von 250°C wird aus dem Addukt ein Mol Benzol abgespalten; es entsteht Triphenylphosphiniminodiphenylboran als glasartige, nicht näher definierte Masse:

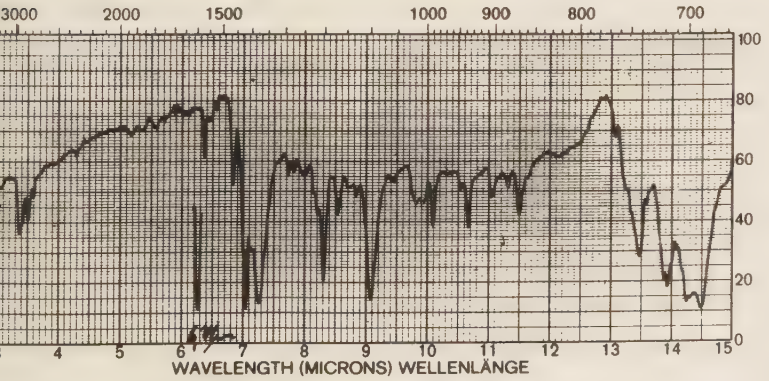
$$Ph_3P{=}NH + BPh_3 \longrightarrow Ph_3P{=}NH \times BPh_3 \xrightarrow[250^\circ]{-PhH} Ph_3P{=}N{-}BPh_2 \quad (27) \quad (49)$$

Wir erhalten 27 nach Gleichung (50) in 87%iger Ausbeute:

$$Ph_3P{=}N{-}SiMe_3 + Ph_2BX \longrightarrow Ph_3P{=}N{-}BPh_2 + XSiMe_3 \quad (50)$$

Beim Umkristallisieren aus Cyclohexan fällt die Verbindung als farblose Kristallmasse vom Fp. 116-118°C, leicht löslich in CH_2Cl_2 und Benzol, an. Zur Darstellung muß in Bu_2O-lösung längere Zeit auf 100°C erhitzt werden, denn eine Reaktion bei 20°C ergibt nur ein unsauberes Produkt in geringer Ausbeute.

as ^{1}HNMR-Spektrum von 27 zeigt nur das komplexe Multi-
lett der Phenylgruppe bei τ = 2,1-2,9.
m IR-Spektrum sind die charakteristischen Banden der
$SiMe_3$-Gruppe und eine starke Bande bei 1280-1320 cm^{-1},
ie der P=N-Valenzbande im $Ph_3P=N-SiMe_3$ zugeordnet
ird [69], nicht mehr erkennbar. Das Spektrum des $Ph_3P=N-BPh_2$
ird wie die der anderen dargestellten Triphenylphosphin-
minoborane vor allem durch die charakteristischen
anden der Ph_3P-Gruppe [69) 70) 71)] bestimmt.
ei 1390 cm^{-1} tritt eine (im Vergleich mit $Ph_3P=N-SiMe_3$)
eue Bande auf, die eventuell der (verkoppelten) νB=N-P-
alenzbande zugeordnet werden kann.



bb. 12: IR-Spektrum von $Ph_3P=NBPh_2$

Im Bereich von 1250 cm^{-1}, in dem beim $Ph_2C=N-BPh_2$ die starke ν_{as} BPh_2-Valenzbande zu finden ist, ist im $Ph_3P=N-BPh_2$ keine Bande zu sehen.
Das ^{11}B-Spektrum zeigt ein breites Signal bei -46 ppm und beweist damit den monomeren Charakter der Verbindung in Lösung.

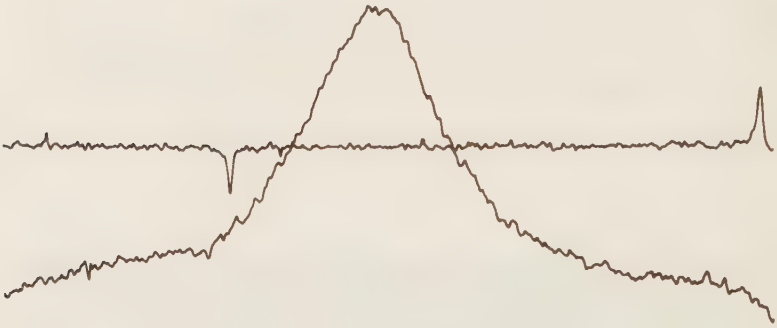


Abb. 13: ^{11}B-NMR-Spektrum von $Ph_3P=N-BPh_2$

Im ^{31}P-Spektrum liegt das Signal bei -7,8 ppm [a], verglichen mit $Ph_3P=N-SiMe_3$ bei 0 ppm, d.h. in 27 ist das P-Atom weniger gut abgeschirmt. Dies könnte durch eine im Vergleich zur Si-N-Bindung stärken B-N-π-Bindung erklärt werden, denn dadurch wird Elektronen-

---

a) gegenüber H_3PO_4 als Standard

dichte vom P-Atom abgezogen.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergibt keinen eindeutigen Wert, dagegen zeigt das Massenspektrum kein Signal oberhalb des Mutterpeaks des Monomeren.

Tabelle 15 [a]: Massenspektrum von $Ph_3P{=}N{-}BPh_2$

441	11,0	$Ph_3P{=}N{-}BPh_2$
364	100,0	$Ph_3P{=}N{-}BPh$
277	51,1	$Ph_3P{=}NH$
276	91,5	$Ph_3P{=}N$
242	12,1	Ph_3B
220,5	2,5	$Ph_3P{=}N{-}BPh_2$
200	6,7	$Ph_2P{=}NH$
199	7,4	$Ph_2P{=}N$
185	30,5	Ph_2P
165	18,4	Ph_2B
164	25,2	$Ph_2B{-}H$
122	7,1	$PhP{=}N$
78	44,6	PhH
51	18,1	C_4H_3

---

a) vgl. S. 43

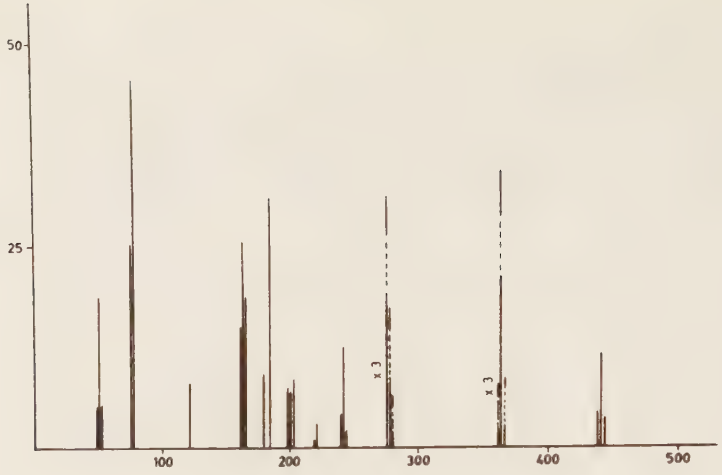


Abb. 14: Massenspektrum von $Ph_3P{=}N{-}BPh_2$

Bei der Umsetzung von $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ mit $ClBBu_2$ in Bu_2O nach Gleichung (51)

$$Ph_3P{=}N{-}SiMe_3 + ClBBu_2 \longrightarrow \underset{(\underline{\underline{28}})}{Ph_3P{=}N{-}BBu_2} + ClSiMe_3 \quad (51)$$

kann das entstandene $ClSiMe_3$ in fast quantitativer, $Ph_3P{=}N{-}BBu_2$ ($\underline{\underline{28}}$) dagegen nur in ca. 40%iger Ausbeute gewonnen werden. Ein wesentlich geringerer Umsatz wurde beim Arbeiten in Toluol als Reaktionsmedium festgestellt, der Einfluß des Lösungsmittels scheint also erheblich zu sein.

$\underline{\underline{28}}$ ist eine hochviskose, tief gelb gefärbte Flüssigkeit, deren Isolierung nur durch Kurzwegdestillation bei 160-170°C (Ölbadtemp.) im HV gelingt. Sie löst sich in protoneninaktiven, organischen Lösungsmitteln gut und hydrolysiert an feuchter Luft äußerst schnell.

Sein ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt nebem dem Multiplett der Phenylgruppe das komplexe Multiplett der Bu-Gruppe bei 8,5 - 9,3 ppm mit Maxima bei 8,7 und 9,2 ppm im Verhältnis Bu : Ph = 1,1 : 1 (ber. 1,2 : 1).

Abb. 15: ^{1}H-NMR-Spektrum von $Ph_3P{=}N{-}BBu_2$

Den monomeren Charakter verdeutlicht das ^{11}B-Spektrum mit einem breiten Signal bei -53 ppm. Die gegenüber anderen Aminoboranen und Ketiminoboranen auffallend starke chemische Verschiebung zu niederem Feld ist verständlich, wenn man eine wesentlich geringere π-Wechselwirkung zwischen B und N annimmt. Dem steht aber in IR-Spektren eine relativ hoch liegende BNP-Bande gegenüber, denn der Bande bei 1380-1400 cm^{-1} ist im wesentlichen BN-Charakter zuzuschreiben.

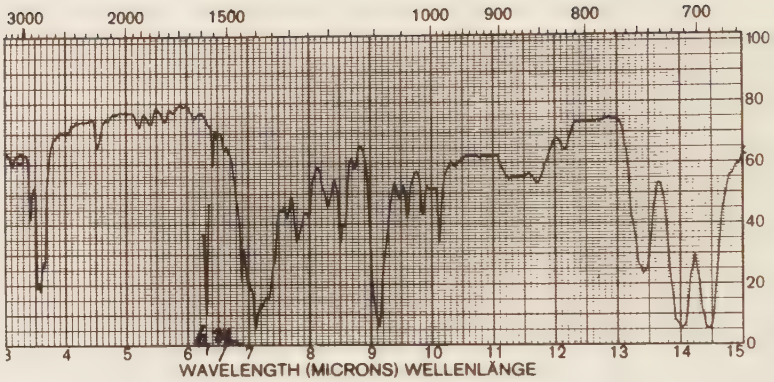


Abb. 16: IR-Spektrum von $Ph_3P=N-BBu_2$ (Ölfilm)

Das Massenspektrum kennzeichnet die leichte Fragmentierung der Butyl-Gruppen, so daß die Intensität des Mutterpeaks sehr gering ist.

Tabelle 16: [a] Massenspektrum von $Ph_3P=N-BBu_2$

401	1	$Ph_3P=NBBu_2$
344	44	$Ph_3P=NBBu$
276	100	$Ph_3P=N$
200	10	$Ph_2P=NH$
199	3	$Ph_2P=N$
183	18	Ph_2P-2H
122	7	PhPN
77	10	Ph
57	6	Bu
51	6	C_4H_3
46	6	P=NH
43	22	C_3H_7

a) vgl. S. 43

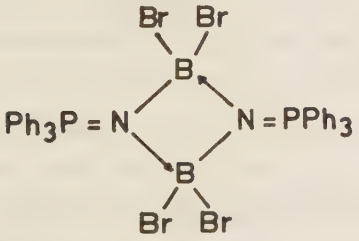
3. Umsetzungen von $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ mit BBr_3

a) Umsetzung im Verhältnis 1 : 1

Bei der Reaktion nach

$$Ph_3P{=}N{-}SiMe_3 + BBr_3 \longrightarrow (Ph_3P{=}N{-}BBr_2)_n + BrSiMe_3 \qquad (52)$$

bildet sich schon bei tiefen Temperaturen das erwartete Reaktionsprodukt, das in fast quantitativer Ausbeute anfiel. Der hohe Schmelzpunkt (210-220°C), die Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln und die Tatsache, daß die Substanz im HV bis 200°C nicht sublimiert, weist auf dimeren oder polymeren Zustand der Verbindung hin:



29

Das IR- sowie das ^1H-NMR-Spektrum zeigt, daß keine $SiMe_3$-Gruppe mehr im Produkt vorhanden ist. Die zu geringe Löslichkeit vereitelt die Aufnahme von ^{11}B-Spektren.

b) Umsetzung im Verhältnis 2 : 1

Die Umsetzung von $Ph_3P{=}N\text{-}SiMe_3$ und BBr_3 nach

$$2\ Ph_3P{=}N\text{-}SiMe_3 + BBr_3 \longrightarrow (Ph_3P{=}N)_2BBr + BrSiMe_3 \quad (53)$$

liefert das gewünschte Reaktionsprodukt nicht in reiner Form. Es kann nur 42% der erwarteten Menge $BrSiMe_3$ isoliert werden, während 38% $Ph_3P{=}N\text{-}SiMe_3$ zurückgewonnen wird. Die Analysen des farblosen pulvrigen Festprodukts zeigen ein Atomverhältnis B : N : Br = 1 : 1,5 : 1,5 an, gegenüber dem für $(Ph_3PN)_2BBr$ zu fordernden 1 : 2 : 1. Danach handelt es sich entweder um ein Gemisch von $Ph_3P{=}NBBr_2$ und $(Ph_3P{=}N)_2BBr$ oder um das Addukt $B(NPPh_3)$ x BBr_3.

Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum ist zu ersehen, daß die Substanz frei von $SiMe_3$-Gruppen ist, das ^{11}B-Spektrum zeigt ein Signal bei + 4,8 ppm auf ein dimeres Produkt hinweisend. Es dürfte deshalb vorwiegend Reaktion nach (53) eingetreten sein, da $(Ph_3P{=}NBBr_2)_n$ wegen seiner geringen Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit (koordinativ abgesättigtes B) nicht mehr weiterreagiert. Auszuschließen ist die Reaktion nach

$$2\ (Ph_3P{=}N)_2BBr \rightleftharpoons (Ph_3P{=}N)_3B + (Ph_3P{=}NBBr_2)_2 \quad (54)$$

da kein $(Ph_3P{=}N)_3B$ nachgewiesen werden kann.

e) Umsetzung im Verhältnis 3 : 1

Bei der Reaktion

$$3\ Ph_3P{=}N\text{-}SiMe_3 + BBr_3 \longrightarrow (Ph_3P{=}N)_3B + 3\ BrSiMe_3 \quad (55)$$

wird ein farbloses festes Produkt erhalten, dessen Atomverhältnis B : N : Br = 2 : 3 : 2 beträgt; es werden nur 40 % an $BrSiMe_3$ erhalten, während 51 % des eingesetzten $Ph_3P{=}N\text{-}SiMe_3$ zurückgewonnen werden. Es dürfte sich bei der pulvrigen Festsubstanz um ein Gemisch verschieden stark bromierter Phosphiniminoborane handeln, Addukte wie $Ph_3P{=}N\text{-}SiMe_3$ x BBr_3 oder $Ph_3P{=}NBBr_2$ x BBr_3 sind aufgrund des ^{1}H-NMR-Spektrums sowie der Analysen auszuschließen.
Das IR-Spektrum zeigt, wie das der Reaktionsprodukte von (53) und (52), einige wenige charakteristische Banden der Ph_3P-Gruppe. Eine B-Br-Valenzschwingung bei ca. 800 cm^{-1} ist in keinem Falle eindeutig festzustellen.

. Umsetzungen von $Ph_3P{=}N\text{-}SiMe_3$ mit $MeBBr_2$ im Verhältnis 1 : 1 und 2 : 1

) Umsetzung im Verhältnis 1 : 1

$Ph_3P{=}N\text{-}BMeBr$ wurde nach Reaktion (56)

$$Ph_3P{=}N\text{-}SiMe_3 + MeBBr_2 \longrightarrow Ph_3P{=}N\text{-}BMeBr + BrSiMe_3 \quad (56)$$

ach mehrstündigem Kochen in Benzol in 72%iger Aus-

beute erhalten. Der hohe Schmelzpunkt (228-232°C) und die Unlöslichkeit in Benzol und Äther deuten auf ein dimeres Molekül hin. Dies kann auch aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (Signale für die BMe-Gruppe bei τ = 10,3 und 10,5 ppm, Integrationsverhältnis Ph : Me = 7,0 : 1, ber. 5,0) sowie der Tatsache, daß die Substanz bis 200°C im HV nicht flüchtig ist, gefolgert werden. Andererseits zeigt das ^{11}B-NMR-Spektrum ein breites Signal bei -22 ppm in CH_2Cl_2: dies weist auf Monomerisierung in Lösung hin. Allerdings liegt dieses für eine Gruppierung N-B(Br)Me recht hoch, aber dennoch nicht im Bereich für ein vierbindiges Bor mit der Umgebung N_2BMeBr [a].

b) Umsetzung im Verhältnis 2 : 1

Die Umsetzung

$$2\ Ph_3P{=}N{-}SiMe_3 + MeBBr_2 \longrightarrow (Ph_3P{=}N)_2BMe + 2\ BrSiMe_3 \qquad (57)$$

liefert nicht das gewünschte Produkt, da das isolierte farblose Pulver noch erhebliche Mengen Br^- enthält und auch mit überschüssigem $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ im Bombenrohr kein vollständiger Umsatz erreicht werden kann. Mit Sicherheit ist dies auf die Reaktionsträgheit von oligomeren $(Ph_3P{=}N{-}BMeBr)_x$ zurückzuführen.

---

a) So liegt z.B. das ^{11}B-Signal für $Me_2NBMeBr$ bei 10,5 ppm[26]

Ebenso gelingt es nicht, durch Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit Me_2BBr reines $Ph_3P=NBMe_2$ darzustellen. In Lösung zeigt das Festprodukt mit $\delta^{11}B = -54$ ppm zwar ein monomeres Phosphiniminoboran an, doch lassen sich die Verunreinigungen nicht vom Produkt durch Umkristallisation abtrennen.

V. Reaktionen von $Me_3SiN=C=NSiMe_3$ mit Borhalogeniden

1. Allgemeines

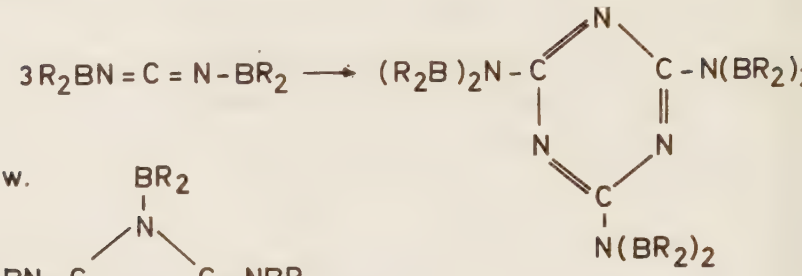
Prinzipiell unterliegt Bis(trimethylsilyl)carbodiimid bei der Umsetzung mit R_2BX (R = Ph, Bu, Me, NMe_2) einer analogen Substitutionsreaktion, wie sie beim Diphenylketimino-trimethyl-Silan (vgl. S.5) beschrieben wurde:

$$Me_3SiN=C=NSiMe_3 + 2\ R_2BX \longrightarrow R_2BN=C=NBR_2 + 2\ XSiMe_3 \qquad (58)$$

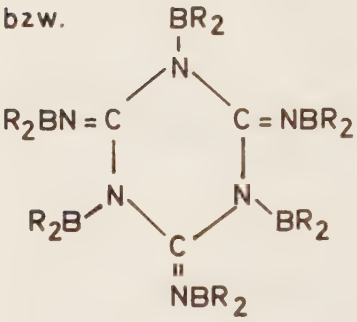
Darüber hinaus kann aber das gegenüber den Ketiminen reaktionsfähigere -N=C=N- System noch weitere Reaktionen eingehen:

a) Einmal neigen Carbodiimide RN=C=NR zur Polymerisation, die durch Säuren und Basen katalysiert wird [72) 73)]. Borylcarbodiimid polymerisieren deshalb besonders leicht, da das B-Atom als Lewissäure die Polymerisation beschleunigt. $Me_3SiN=C=NSiMe_3$ kann bei Normaldruck destilliert werden [76)], während die Borylcarbodiimide, wie unsere Untersuchungen zeigen, bei RT langsam, bei höheren

Temperaturen schnell polymerisieren z.B. nach:



bzw.



30

b) Zum anderen neigen cumulierte Systeme wie das des R-N=C=N-R mehr zu Anlagerungsreaktionen als das >C=N-System, besonders wenn der Substituent B nach

(60)

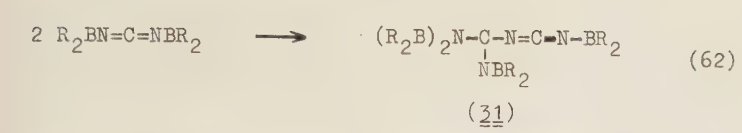
zur Mesomerie mit der -C=N-Gruppe befähigt ist. So gehen Carbodiimide besonders leicht Anlagerungsreaktionen mit R_2BX durch 1,2-dipolare Einschiebung ein [74)75)]:

(61)

Somit können Borylcarbodiimide Einschiebungsreaktionen eingehen und so auf verschiedene Weise polymerisieren:

α) $R_2BN=C=NBR_2$ kann sich unter Spaltung der B-N-Bin-

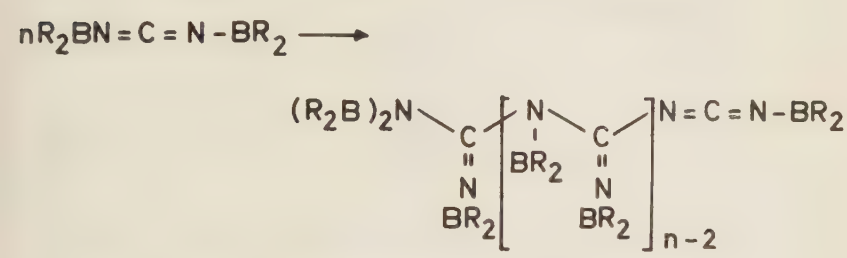
dung an eine 2. Molekel addieren:



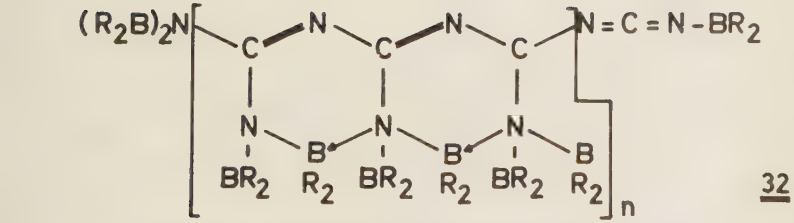
(62)

(31)

Reagiert 31 nach dem gleichen Schema weiter, so entstehen hochmolekulare Produkte:



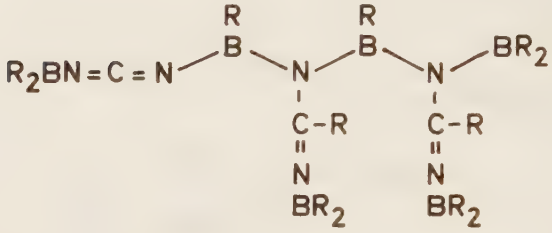
bzw.



32

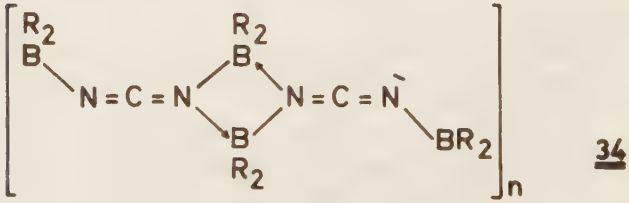
wobei in der angedeuteten Weise z.B. durch Koordination 6-Ringe gebildet werden können.

ß) Eine andere Möglichkeit der Einschiebung besteht darin, daß sich Verbindungen des Typs $R_2BN{=}C{=}NBR_2$ unter Spaltung der B-R-Bindung an eine andere Molekel addieren, wobei B-N-Ketten gebildet werden:



33

c) Außerdem ist Polymerisierung durch Bildung koordinativer B-N-Bindung mit beiden BR_2-Resten eines Borylcarbodiimids möglich:



34

Aufgrund dieser vielen Reaktionsmöglichkeiten der Borylcarbodiimide untereinander wird deren große Polymerisationstendenz und damit die nicht unbeträchtlichen Schwierigkeiten ihrer Reindarstellung verständlich.

2. Darstellung von $Bu_2BN{=}C{=}NBBu_2$

$Bu_2BN{=}C{=}NBBu_2$ (35) entsteht bei Reaktion von $Me_3SiN{=}C{=}NSiMe_3$ mit $ClBBu_2$ im Verhältnis 1 : 1 oder 1 : 2 nach Gleichung (64)

$$Me_3SiN{=}C{=}N{-}SiMe_3 + 2\ ClBBu_2 \longrightarrow Bu_2BN{=}C{=}N{-}BBu_2 + 2\ ClSiMe_3 \qquad (64)$$

d.h. das Zwischenprodukt $Me_3SiNCNBBu_2$ ist reaktionsfähiger als die Ausgangsverbindung. $Bu_2BN{=}C{=}NBBu_2$ ist eine farblose viskose Flüssigkeit, die bei ca. 105°C/10^{-3} Torr siedet und während des Destillierens in der Destillationsbrücke gummiartig erstarrt, ein Teil polymerisiert bei der hohen Temperatur des Ölbades (160°C) im Destillationsrückstand zu einer gelbbraunen, blättchenförmigen Masse. Wird das Reaktionsgemisch nicht unmittelbar nach der Herstellung destilliert, sondern einige Tage in Pentan stehengelassen, dann scheidet sich aus der ursprünglich klaren Lösung eine farblose, pulvrige Substanz ab.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Destillats zeigt das komplexe Multiplett der Butyl-Gruppe bei 8,2 - 9,4 ppm, das ^{11}B-Spektrum zwei Signale bei -52,5 und - 31 ppm. Im IR-Spektrum dominieren Banden bei 2200 cm^{-1}, eine schwächere bei 1650 cm^{-1}, die der N=C=N- bzw. C=N-Valenzbande zugeordnet werden. Diese Befunde deuten auf ein teilweise polymerisiertes Produkt der Struktur 32 oder 34 mit $-N\langle^{B}_{B}$ -Gruppierung bzw. Strukturen mit koordiniertem N und B hin.

Bei der Redestillation des Bis(dibutylboryl)carbodiimids

geht eine geringe Menge einer farblosen Flüssigkeit über, die im ^{11}B-Spektrum ein Signal bei - 30 ppm zeigt, im IR-Spektrum aber keine -N=C=N-Valenzbande. Danach könnte es sich um ein Borazolderivat oder ein Bisaminoboran handeln. Ein völliges Aufklären gelang aber nicht. Der feste gelbe Rückstand ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, zeigt bis 300°C keinen Schmelzpunkt und im IR eine schwache Bande bei 2200 cm^{-1}, bei 1650 cm^{-1} eine breite, nicht aufgelöste Bande, d.h. der Rückstand ist weitgehend polymerisiert.

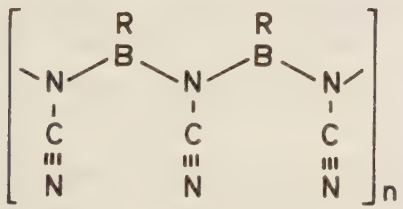
3. Darstellung von $Me_2BN=C=N-BMe_2$

Bei der Umsetzung von $Me_3SiN=C=N-SiMe_3$ mit Me_2BBr im Verhältnis 1 : 1 und 1 : 2 macht man die gleichen Beobachtungen wie bei der Darstellung der anderen Carbodiimidoborane: Es entsteht eine zähflüssige Masse, die beim Stehen in Pentan teilweise fest wird, beim Destillieren bis 150°C Ölbadtemperatur läßt sich im HV kein flüchtiges Produkt isolieren, der Rückstand polymerisiert. Vor der Destillation zeigt sich im IR eine scharfe Bande bei 2260 cm^{-1}, in den Festprodukten neben dieser Bande eine breite bei 1650 cm^{-1} in verschiedener Intensität.

In den ^{11}B-Spektren der flüssigen und festen Produkte finden sich Signale bei -54 und -4 ppm in verschiedener Intensität. Das für eine Me_2B-N-Gruppe relativ zu niedrigem Feld verschobene Signal bei -54 ppm kann darauf zurückgeführt werden, daß das freie Elektronen-

paar am N nicht mehr zum B-Atom rückkoordinieren kann, oder darauf, daß eine Diborylaminstruktur vorliegt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum des $Me_2BNCNBMe_2$ ist der breite, starke peak der BMe_2-protonen bei τ = 9,6 ppm zu sehen, daneben ein schwacher für die $SiMe_3$-Gruppe, deren Integration nicht möglich ist. Das gleiche gilt für das Spektrum von $Me_2BNCNSiMe_3$, da hier neben dem starken Signal der $SiMe_3$-Gruppe nur ein schwaches der BMe_2-Protonen zu sehen ist, d.h. die Fläche der Signale überlagern sich teilweise.

Die Analysendaten zeigen nicht die für das mono- bzw. disubstituierte Carbodiimid geforderte Atomverhältnis von B : N = 1 : 2 bzw 1 : 1, sondern 1 : 3,1 bzw. 1 : 2,4. Dies kann so gedeutet werden, daß bei der Aufarbeitung BMe_3 abgespalten wird und Strukturen wie 36 entstehen:



36

Eine eindeutige Aussage über die Struktur der vorliegenden Polymerisate kann jedoch mit den vorliegenden Untersuchungsergebnissen noch nicht gemacht werden.

4. Darstellung von $(Me_2N)_2BN{=}C{=}NB(NMe_2)_2$

Die Umsetzung von $Me_3SiN{=}C{=}NSiMe_3$ mit $ClB(NMe_2)_2$ nach Gleichung (65)

$$Me_3SiN{=}C{=}NSiMe_3 + 2\ Cl(BNMe_2)_2 \longrightarrow (NMe_2)_2BN{=}C{=}N{-}B(NMe_2)_2 + 2\ ClSiMe_3 \quad (65)$$

ergibt einen zähflüssigen Rückstand, der beim Destllationsversuch zum größten Teil zu einer festen, braungelben blättchenförmigen Masse polymerisiert. Wird die Reaktionsmischung nicht gleich destilliert, sondern läßt man sie nach dem Abkondensieren des gebildeten $ClSiMe_3$ und des Lösungsmittels längere Zeit in Pentan stehen, dann bildet sich langsam ein farbloser Niederschlag.
Im ^{11}B-Spektrum ist gleich nach dem Abkondensieren des überschüssigen $ClB(NMe_2)_2$ nur ein Signal bei -23 ppm, in den Festprodukten werden hingegen zwei Signale bei -23 ppm und +2,8 ppm beobachtet, d.h. es bildet sich im Verlauf der Polymerisation in zunehmendem Maße vierbindiges Bor.
In gleicher Weise zeigt das IR-Spektrum des zähflüssigen Rückstandes überwiegend die N=C=N-Valenzbande, während in den IR-Spektren der Festsubstanzen die NC-Bande bei 1650 cm^{-1} größere Intensität besitzt, außerdem sind die Banden nicht mehr aufgelöst. Es läßt sich jedoch erkennen, daß trotz der Polymerisation die N=C=N-Gruppierung auch im Polymerenprodukt zumindest teilweise erhalten geblieben ist.
Das ^1H-NMR-Spektrum zeigt einen Bandenkomplex mit

Maxima bei 7,3 und 7,5 ppm jedoch ist keine Integration möglich.

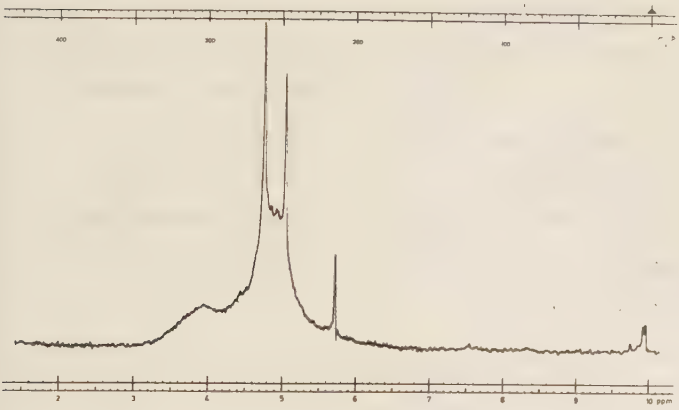


Abb. 17: ^{1}H-NMR-Spektrum des Rückstandes

5. Darstellung von $Ph_2BN{=}C{=}N{-}SiMe_3$ und $Ph_2BN{=}C{=}N{-}BPh_2$

Die bei Umsetzung von $Me_3SiN{=}C{=}N{-}SiMe_3$ mit Ph_2BBr im Verhältnis 1 : 1 und 2 : 1 erhaltenen Carbidiminodiphenylborane sind farblose, pulvrige Substanzen, die nach MG-Bestimmung in Benzol, dem Fp. von 78-80°C, dem ^{11}B-Spektrum (-46 ppm) und ihrer großen Hydrolyseempfindlichkeit in monomerem Zustand vorliegen und auch bei längerem Stehen in Pentan keine Dimerisations- bzw. Polymerisationstendenz zeigen. Die Löslichkeit ist in THF und Benzol gut, schlechter in CH_2Cl_2 und Pentan, sehr gering in $Ät_2O$, CH_3CN.

Im IR sind bei 2190, 2230 cm^{-1} Banden der N=C=N-Gruppe

zu sehen, jedoch keine bei 1650 cm^{-1}.

Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigen, daß immer das mono- und das disubstituierte Produkt nebeneinander entstehen, das Integrationsverhältnis Ph : $SiMe_3$ ergibt keinen eindeutigen Wert. Es gelingt jedoch nicht, die Substanzen durch Umfällen aus Benzol/Pentan oder durch Extraktion im Soxhletapparat mit Pentan zu reinigen.

Beim Sublimationsversuch sublimiert ab 100°C im HV eine weiße Kristallmasse ab, die durch ^{11}B-Spektrum (-64 ppm), IR- und Massenspektrum als BPh_3 identifiziert werden konnte.

C. Beschreibung der Versuche

I. Apparative Hilfsmittel und Analysenmethoden

Alle Versuche wurden in normalen Laborgeräten unter Feuchtigkeitsausschluß und in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das Abkondensieren der Lösungsmittel und des Halogensilans erfolgte in einer HV-apparatur.

Sämtliche Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren, insbesondere durch Trocknung über Molekularsiebe A4 absolutiert.

Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Röhrchen- unter N_2- im Aluminiumblock ermittelt und sind unkorrigiert angegeben.

Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol nach Beckmann oder massenspektroskopisch bestimmt.

Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

Infrarot: Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer, Modell 21 und 225 der Firma Perkin-Elmer

^{11}B-NMR: HA-100 von Varian bei 32,1 MHz

^{1}H-NMR: HA-100 von Varian bei 100 MHz

Massenspektren: Atlas CH 4

Analysenmethoden

Die Analysen wurden in der üblichen Weise durchgeführt: Die C/H-Bestimmung erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennung. Die Analysen lieferten für C und H meistens zu niedrige Werte. Dies kann einerseits durch teilweise Hydrolyse beim Einwiegen der zugeringen Substanzmengen

(<1 mg) und durch Borcarbidbildung bei der Verbrennung bedingt sein. Stickstoff wurde entweder durch Verbrennung oder nach Kjeldahl bestimmt.

Bor wurde nach Aufschluß mit H_2O_2 und H_2SO_4 oder mit Natriumperoxid und Äthylenglykol in der Wurzschmitt-Bombe titrimetrisch als Mannitol-Borsäure bestimmt.

Halogen wurde in den Halogensilanen nach Hydrolyse mit NaOH-Lösung titrimetrisch (Hillerkus Titrigraph Typ SBR2c) oder durch Auswertung des ^{1}H-NMR-Spektrums des Kondensats. Aus $\frac{n_1}{n_2} = \frac{G_1}{M_1} \cdot \frac{M_2}{G_2}$ und

$$G_1 + G_2 = G_K$$

kann G_2 berechnet werden.

($\frac{n_1}{n_2}$ = Molverhältnis Lösungsmittel/Silan, durch Integration bestimmbar

G_1, G_2, G_K = Gewicht des Lösungsmittels, des Silans und des Kondensats.

M_1, M_2 = MG des Lösungsmittels, MG des Silans)

II. Ausgangspräparate

Lithiumalkyl (bzw. phenyl) und Grignardverbindungen wurden unter Luftausschluß aus Lithiumschnitzeln und Alkyl-(Phenyl-)bromiden in Äther bereitet.

Dimethylborbromid, Diäthylborbromid und Diphenylborbromid wurden in bekannter Weise aus Zinntetraalkyl (phenyl) und Borbromid gewonnen [77)78)].

Dipropyl- und Dibutylborchlorid wurden durch Einleiten von HCl in die entsprechenden BR_3-Verbindungen erhalten [79)].

Diphenylborchlorid wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von R.C. Letsinger [80] synthetisiert. Versuche, es analog Diphenylborbromid darzustellen, schlugen fehl, da es von den gebildeten Phenylzinnhalogeniden nicht destillativ getrennt werden konnte.
Die dargestellten Borhalogenide wurden jeweils durch ^{11}B-Spektren auf Reinheit geprüft, die Ausbeuten lagen durchwegs im Bereich der Literaturangaben.
Diphenylketimino-trimethylsilan wurde nach C.H. Chan und E.G. Rochow in guter Ausbeute durch folgende Reaktionen dargestellt [32]:

$$Ph\text{-}Br + 2\ Li \longrightarrow Ph\text{-}Li + LiBr$$

$$Ph\text{-}Li + PhC{=}N \longrightarrow Ph_2C{=}N\text{-}Li$$

$$Ph_2C{=}NLi + Me_3SiCl \longrightarrow Ph_2C{=}N\text{-}SiMe_3 + LiCl$$

Bis(trimethylsilyl)carbodiimid erhielten wir durch Umsetzung von Ag_2N_2C mit Me_3SiCl in Benzol [76] in guten Ausbeuten.

III. Darstellung der Diphenylketimino-borane

Versuch 1: Umsetzung von $Ph_2C=N-SiMe_3$ mit Ph_2BBr

Ansatz: 28,7 mMol (7,04 g) Ph_2BBr und
28,0 mMol (7,23 g) $Ph_2C=N-SiMe_3$

Das Ph_2BBr wurde in einem 50 ml Kolben vorgelegt und das $Ph_2C=N-SiMe_3$ bei RT zugetropft. Nach kurzer Zeit fand unter Bildung eines weißen, schlammigen Niederschlags exotherme Reaktion statt. Es wurden 20 ml Pentan zugegeben und dann 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die weiße pulvrige Substanz wurde abgesaugt, mit Pentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Das gelb gefärbte Filtrat wurde bei Normaldruck destilliert, bis 36°C ging Pentan und das gebildete $BrSiMe_3$ über (9%, d.h. der größte Teil hat sich beim Destillieren verflüchtigt). Der zähflüssige Rückstand (6 g), von dem auch beim Erhitzen auf 200°C nichts mehr abdestillierte, bestand nach dem PMR-Spektrum aus nicht umgesetzten Ausgangsprodukten. Die Ausbeute an (unreinem) $Ph_2C=N-BPh_2$ betrug 4,9 g (49,4% d.Th.). Es enthielt weder Br^- noch die $SiMe_3$-Gruppe. Die Substanz war nur teilweise in Benzol löslich, deshalb konnte man ihr MG kryoskopisch nicht bestimmen. Sie konnte durch Umfällen aus Benzol/Pentan oder durch Umkristallisieren aus Benzol nicht gereinigt werden. In beiden Fällen konnte nur ein gelbbraunes Pulver isoliert werden.

Fp.: Bei 130°C klare Schmelze, mit etwas weißem Bodensatz,

auch bei 170°C ist die Substanz noch nicht völlig geschmolzen (Lit [21]: 140-142°C).

Analysen[a]:	$Ph_2C{=}N{-}BPh_2$,	$C_{25}H_{20}BN$, (345,19)	
N 237,0	6,66	3,95	4,06
B 280,6	5,23	2,01	3,13

Versuch 2: Umsetzung von $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ mit Ph_2BCl

Ansatz: 17,9 mMol (4,52 g) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$
17,9 mMol (3,57 g) Ph_2BCl

Zu dem Diphenylketiminosilan in 10 ml Dibutyläther wurde unter CO_2/Isopropanol-Kühlung das Diphenylborchlorid zugetropft, dann wurde der Kolben evakuiert und an eine Kühlfalle angeschlossen. Bei stehender Pumpe wurde das Halogensilan unter langsamer Erwärmung auf RT abgezogen. Das Eintreten der Reaktion ist bei etwa -30°C am Auftreten eines weißen Niederschlages zu bemerken. Nachdem noch einige Zeit unter Erwärmen mit dem Fön gerührt worden war, wurde der farblose Niederschlag abgesaugt, mit Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt: 4,84 g (78,4%), die nicht aus Petroläther umkristallisiert werden konnten. Sie enthielt weder Cl^- noch die $SiMe_3$-Gruppe.

---

a) Die Analysen werden nach folgendem Schema angegeben: 1. Spalte: Einwaage in mg . 2. Spalte: Messwerte für B: mg Bor, für N: ml n/10 HCl für Halogen: mg Cl^- bzw. Br^- 3. Spalte: gef. Werte in Prozent 4. Spalte: ber. Werte in Prozent

Vom Pentanfiltrat wurde das Pentan und der Butyläther abgezogen: es blieben 0,63 g eines gelblichen festen Produkts zurück.

Im Kondensat wurden titrigraphisch 1,25 g $ClSiMe_3$ (64,5%) nachgewiesen. Aus dem Protonenspektrum des Kondensats (8,02 g) wurde n_1/n_2 = 248/170 bestimmt, d.h. 1,62 g $ClSiMe_3$ (84%).

$Ph_2C{=}N{-}BPh_2$ war in Benzol und CH_2Cl_2 gut löslich, schlecht in Pentan und Dibutyläther.

Analysen:	$Ph_2C{=}N{-}BPh_2$,	$C_{25}H_{20}BN$	(345,9)	
N	182,2	5,25	4,03	4,06
B	212,7	6,10	3,09	3,13
C			83,8	87,1
H	0,275		5,96	5,84
N			3,89	4,06
MG	155,1	$\Delta T = 0{,}105^{\circ}C$	344	345,19

Fp.: 140-142°C. Die Substanz kristallisierte (Lit:143-144°)[21] Beim Abkühlen nicht aus, sondern erstarrte glasartig, deshalb konnte der Schmelzpunkt nicht reproduziert werden.

Versuch 3: Umsetzung von $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ mit $(Me_2N)_2BCl$

Ansatz: 21,6 mMol (2,9 g) $ClB(NMe_2)_2$
21,6 mMol (5,48 g) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$

Es wurde zunächst, wie im Versuch 2 beschrieben vorgegangen. Bei RT zeigte sich kein Niederschlag. Daher wurde die gelbe Lösung einen Tag unter Rückfluß erhitzt, auch dabei bildete sich kein Niederschlag. Danach wurden die

im HV flüchtigen Teile bei RT abkondensiert (7,81 g). Sie bestanden nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum aus 5,65 g Bu_2O, 1,88 g $ClSiMe_3$ (83%) und 0,44 g $B(NMe_2)_3$ (30% zusammen mit 0,78 g $B(NMe_2)_3$ im Rückstand ergab eine Ausbeute von 86%). Es bildeten sich dabei in der gelben Lösung hellgelbe Kristalle (2,87 g). Diese wurden abgefrittet und wegen ihrer großen Löslichkeit nur mit wenig Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde eingeengt, dabei fielen nochmals 1,1 g großer, intensiv gelb gefärbter Kristalle an, zusammen mit dem im Filtrat gelösten Anteil (1,5 g) betrug die Gesamtausbeute 4,0 g = 93% $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$, bezogen auf eingesetztes $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$. Der jetzt noch verbliebene flüssige Rückstand bestand laut ^{1}H-NMR aus 2,05 g Bu_2O, 1,1 g $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$ (s.o.) und 0,78 g $B(NMe_2)_3$.

Fp.: Nach dem Zusammensintern bei ca. 80°C lag bei 88°C eine klare Schmelze vor; bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus setzte schwache Gasentwicklung ein.

Analysen: $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$, $C_{28}H_{26}BN_3$ (415,27)

		berechnet für	$(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$	$Ph_2C{=}NBN(Me_2)_2$
B	242,1 5,25	2,35	2,6	3,87
N	160,9 11,6	10,1	10,12	15,1
C		77,29	81,0	73,4
H		6,29	6,26	7,78
N		8,56	10,12	15,1
Protonenverhältnis				
(Ph : Me) im PMR		3,45	3,33	0,83
MG 374 ΔT = 0,205°C		424	415	279

IR-Spektrum von $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$:
3020/80 st, 2780, 2840-910 st, 1660-70 sst, 1710 Sch, 1595 m, 1578 m, 1508 st, 1488 m, 1442 sst, 1450 Sch, 1400 sst 1405 Sch, 1360 m, 1312 st, 1270 st, 1280 Sch, 1240 sst, 1250 Sch, 1175 st, 1130 b, sst, 1128 Sch, 1060 m, 1070 Sch, 1025 m, 998 st, 938 sst, 910 st, 890 Sch, 840 w.

Versuch 4: Umsetzung von $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ mit $B(NMe_2)_3$

Ansatz: 45 mMol (11,4 g) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ und
22,5 mMol (3,22 g) $B(NMe_2)_3$
wurden bei RT in Dibutyläther zusammengegeben und 3 Tage auf ca. 100°C erhitzt, dann wurde bei Normaldruck fraktioniert destilliert. Bei 89°C gingen 2,73 g Me_3SiNMe_2 über (durch PMR charakterisiert), im Wasserstrahlvakuum destillierte bei 40°C eine Fraktion (7 g), die nach dem Protonenverhältnis $(CH_2)_2$: $BNMe_2$: $SiMe_3$ = 7 : 1,4 : 1 aus 0,258 g Me_2SiNMe_3 und 1,22 g nicht umgesetzten $B(NMe_2)_3$ sowie Bu_2O bestand. Aus der verbliebenen viskosen gelben Flüssigkeit konnte nach mehrmaligem Einengen des zugegebenen Pentans, Kühlen mit flüssiger Luft und Anreiben mit dem Glasstab 4,85 g (51,8%) $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$ isoliert werden. Insgesamt ergaben sich 2,99 g Me_3SiNMe_2 (56,8%).
Die gelbe Festsubstanz stimmte mit dem Produkt von Versuch 3 in allen Eigenschaften wie Fp (87°C) und Protonenspektrum überein, sodaß sich Analysen erübrigten.

Der flüssige Rückstand, nach dem Verjagen des Pentans, wog 2,2 g und bestand hauptsächlich aus $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$, neben einer geringen Menge $B(NMe_2)_3$ und $(Ph_2C{=}N)_2BNMe_2$.

Versuch 5: Umsetzung von $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ und Me_2BBr

Ansatz: 38,8 mMol (8,5 g) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ und
38,8 mMol (4,07 g) Me_2BBr

Das Me_2BBr wurde in den Reaktionskolben einkondensiert, dazu wurde das $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ in Dibutyläther getropft. (Kühlung mit flüssiger Luft.) Dann wird das Reaktionsgemisch bei stehender Pumpe langsam auf RT erwärmt. Schon bei -60°C bildete sich ein weißer Niederschlag, der nach dreistündigem Rühren bei RT und Abkondensieren von $BrSiMe_3$ und Me_2BBr vom Bu_2O abgefrittet wurde. Rohprodukt: 6,5 g (76,5%), der aus heißem Toluol umkristallisiert wurde. Es fielen 4,07 g nadelförmiger Kristalle von $Ph_2C{=}N{-}BMe_2$ an.
Fp.: 180°C unter Rotfärbung, teilweise Zersetzung unter Entwicklung von Gasbläschen.
Der Rückstand bestand aus Bu_2O und $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ (zusammen 3,29 g). Aus dem Protonenverhältnis im PMR errechnete sich die Zusammensetzung des Kondensats (11,1 g) zu 4,77 g (80%) Trimethylbromsilan,
0,48 g Me_2BBr und 5,92 g Bu_2O.
Wegen der Unlöslichkeit des $Ph_2C{=}N{-}BMe_2$ in Benzol und Cyclohexan konnte das MG kryoskopisch nicht bestimmt werden.

Sublimation: Bei 100°C (HV) bildete sich am Kühlfinger eine farblose Flüssigkeit (vermutlich monomeres Produkt), das nach mehrstündigem Stehen fest wurde.

Analysen: $Ph_2C{=}N{-}BMe_2$, $C_{15}H_{16}BN$ (221,07)

Die Substanz enthielt kein Br^-

B	132,2	6,09	4,61	4,88
N	164,4	7,4	6,3	6,33
C			76,12	81,8
H	0,3225		6,68	7,25
N			6,1	6,33

Versuch 6: Umsetzung von $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ und $Ät_2BBr$

Ansatz: 25,8 mMol $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ und
33,6 mMol (5,0 g) $Ät_2BBr$

wurden bei RT in ca. 20 ml $Ät_2O$ zusammengegeben, 2 Stdn. gerührt, darauf die flüchtigen Bestandteile abkondensiert (25,94 g). Eine Br -Analyse ergab 22,35 mMol Br^-, d.h. 86,5%. Der gelbe Rückstand wurde im ÖV destilliert, dabei wurden zwei Fraktionen isoliert, deren IR-spektrum übereinstimmte:

Fraktion	Temp.	Badtemp.	Druck(Torr)	Menge
1	119,5°	140°	0,5	4,35 g
2	116°	170°	0,4	0,93 g

Gesamtausbeute: 5,28 g (82,3%) $Ph_2C{=}N{-}BÄt_2$

Beide Fraktionen sind schwach gelb gefärbte Flüssigkeiten, aus denen sich nach einigen Stunden Kristalle (Fp.: 69-70°) auszuscheiden begannen; erst nach Wochen war die Kristallisation beendet.

Analysen:	$Ph_2C{=}N{-}BÄt_2$,	$C_{17}H_{20}BN$	(249,15)
N	70,01	2,65	5,3	5,62
B	202,73	7,1	3,8	4,35
C			80,8	82,1
H	0,1901		7,64	8,08
N			6,46	5,62

IR-Spektrum von $(Ph_2C{=}N{-}BÄt_2)_2$

3020-80 st, 2830-960 st, 1640 sst, 1650 Sch, 1600 st, 1580 m, 1492 sst, 1460 st, 1445 sst, 1372 st, 1365 Sch, 1315 m, 1295 st, 1270-60 Doppelbande sst, 1170 m, 1180 m, 1158 m, 1108 m, 1095 st, 1075 sst, 1055-60 b,sst, 1028 st, 1008 st, 1000 st, 978-85 st, 920-10 Doppelb. sst, 888 m, 850-838 Doppelb. st-sst.

Versuch 7: Umsetzung von $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ und Pr_2RCl

Ansatz: 20,1 mMol (5,6 g) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ und
20,1 mMol (2,6 g) Pr_2BCl

wurden bei RT in 20 ml $Ät_2O$ zusammengegeben. Beim Zutropfen verschwand die gelbe Farbe des Ketiminosilans, am Schluß blieb nur eine leichte gelbe Färbung bestehen. Nach sechsstündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde bei RT abkondensiert (14,41 g Kondensat). Die Auswertung des PMR-Spektrums ergab 1,91 g Me_3SiCl (87,2%). Der gelbe, viscose Rückstand (5,8 g) lieferte zwei leicht gelb gefärbte Fraktionen bei der Destillation: $Kp_{0,15}$ 124°C und 130°C, die auf Grund ihrer identischen spektroskopischen Eigenschaften (IR und NMR) wieder

vereint wurden.

Ausbeute: 2,27 g (40,8%) $Ph_2C=N-BPr_2$

Analysen:	$Ph_2C=N-BPr_2$,	$C_{19}H_{24}BN$ (277,19)	
B	81,1	2,4	3,2	3,9
N	263,4	10,66	5,66	5,05
C			75,4	82,3
H	0,3115		7,07	8,66
N			5,33	5,05

Versuch 8: Umsetzung von $Ph_2C=N-SiMe_3$ und Bu_2BCl

Ansatz: 32,3 mMol (8,15 g) $Ph_2C=N-SiMe_3$ und
32,3 mMol (5,18 g) Bu_2BCl

wurden mehrere Stunden auf 100°C erhitzt, dann im HV fraktioniert destilliert. Bei $Kp_{0,6}$ 20°C destillierte der Butyläther und das Chlorsilan ab. Bei 140°C ging eine kleine Menge einer gelben, viscosen Flüssigkeit über (nicht umgesetztes $Ph_2C=N-SiMe_3$), schließlich bei $Kp_{0,6}$ 148°C eine leicht gelbe Fraktion von verunreinigtem $Ph_2C=N-BBu_2$, die destilliert wurde:
$Kp_{0,15}$ 130°C. Ausbeute: 4,9 g (66 %).
Der Rückstand der Destillation (1,6 g) bestand nach dem PMR-Spektrum aus fast reinem $Ph_2C=N-BBu_2$.
Gesamtausbeute: 6,52 g (66 %)

Analysen:	$Ph_2C=N-BBu_2$,	$C_{21}H_{28}BN$	(305,21)
N 210,5	6,9	4,56	4,58
B 309,9	8,44	2,94	3,54
MG: 289,9	$\Delta T = 0,330^o$	205	305,21

Versuch 9: Umsetzung von $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ und $PhBCl_2$

Ansatz: 21,1 mMol (7,36 g) $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$
24,1 mMol (3,83 g) $PhBCl_2$

Zu der Lösung von $PhBCl_2$ in Äther wurde bei -60°C das $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ in Äther zugetropft, um einen Überschuß an $Ph_2C{=}N{-}SiMe_3$ und die Bildung von $(Ph_2C{=}N)_2BPh$ zu vermeiden. Beim langsamen Erwärmen auf RT fiel schon unter 0°C ein weißer Niederschlag aus, die Umsetzung wurde durch sechsstündiges Rühren bei RT vervollständigt. Dann wurden die flüchtigen Bestandteile im HV abkondensiert (20,7 g), in dem laut PMR-Spektrum 2,23 g (97,5%) $ClSiMe_3$ enthalten waren. Der gelbe Rückstand wurde einige Zeit mit Pentan gerührt, dann abgefrittet. Ausbeute an Rohprodukt: 6,37 g (99,5%), die aus Toluol umkristallisiert wurden. Dabei wurden 5,5 g (86 %) farblose Nadeln von $Ph_2C{=}N{-}BPhCl$ erhalten, die in THF, CH_2Cl_2 und Benzol in der Kälte unlöslich, in heißem Benzol und Toluol teilweise löslich waren. Sie schmolzen bei 230-231°C (Lit. 237-238°C [21]) unter Bildung einer dunkelroten Schmelze, die beim Abkühlen nur teilweise wieder auskristallisierte. Das MG konnte wegen der schlechten Löslichkeit der Substanz nicht bestimmt werden.

Analysen: $Ph_2C{=}N{-}BPhCl$, $C_{19}H_{15}BClN$ (303,57)

N	165,61	5,59	4,73	4,61
B	144,52	4,2	3,13	3,56
Cl	135,04	15,9	11,78	11,68

Versuch 10: Umsetzung von $Ph_2C=N-BPhCl$ und $LiCH_3$

1. Ansatz: 6,6 mMol $Ph_2C=N-BPhCl$ (2 g)
6,6 mMol (11 ml Lösung) $LiCH_3$

Zu der Suspension von $Ph_2C=N-BPhCl$ in THF wurde die ätherische Lösung des $LiCH_3$ bei -50°C langsam zugetropft, dann 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt, anschließend über Nacht gerührt; dabei wurde die anfangs intensiv rot gefärbte Lösung hellgelb. Ein farbloser Niederschlag (0,78 g) erwies sich nach dem IR-Spektrum als $Ph_2C=N-BPhCl$. Das Filtrat wurde eingeengt und der gelbe, schleimige Rückstand in Benzol gelöst, dann nochmals abgefrittet, nochmals das Lösungsmittel verjagt. Es blieben 2,58 g eines zähen Rückstandes, der in Pentan unlöslich war. Da sich nach mehrtägigem Stehen kein Festprodukt bildete, wurde versucht zu destillieren. Bis 150°C im HV ging nichts über, der Rückstand wurde dabei braun und glasartig fest.

2. Ansatz: Wegen der besseren Löslichkeit des $Ph_2C=N-BPhCl$ in heißem Benzol wurde der Versuch in diesem Lösungsmittel wiederholt.

Das $Ph_2C=N-BPhCl$ wurde zwei Stdn. bei 60°C gerührt, dann wurde bei RT die äquivalente Menge ätherische $LiCH_3$-Lösung zugegeben, dabei wechselte die Farbe von rot nach gelb und nach 12-stündigem Rühren wieder nach rot. Darauf wurden 0,86 g Ausgangsprodukt abgesaugt, das Filtrat eingeengt, in Pentan aufgenommen wobei sich nach mehrstündigem Rühren alles löste. Nach dem Abziehen

des Pentans erhielt man einen gelben, schleimigen Rückstand, der der Destillation im HV unterworfen wurde: bis 180°C/0,1 Torr ging nichts über.

Versuch 11: Umsetzung von $Ph_2C=N-SiMe_3$ und BF_3

Ansatz: 22 mMol $Ph_2C=N-SiMe_3$ und
ein Überschuß (ca. 40 mMol) BF_3

In einem 50 ml-Kolben wurden 5,5 g $Ph_2C=N-SiMe_3$ in 20 ml Pentan gelöst, dazu 1 l gasförmiges BF_3 einkondensiert (unter Kühlung mit flüssiger Luft). Dann wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt, wobei schon unter 0°C die Bildung eines weißen Niederschlages stattfand. Um die Reaktion zu vervollkommnen, wurde das abkondensierte Pentan und BF_3 nochmals aufkondensiert und auf RT erwärmt. Dann wurde erneut aufgetaut und das überschüssige BF_3 und Lösungsmittel in eine Falle abkondensiert. Diese wurde nun auf -78°C gekühlt und das BF_3 in eine andere Falle (-190°C) überkondensiert. Im Pentan konnte kein Me_3SiF nachgewiesen werden, da sich das Addukt $Ph_2C=N-SiMe_3$ x BF_3 gebildet hatte. Dieses wurde mit Pentan gewaschen; im Filtrat fanden sich 3,7 g nicht umgesetztes $Ph_2C=N-SiMe_3$. Die Ausbeute an Addukt betrug 1,5 g (14 %). Es war unlöslich in Pentan, Benzol, Cyclohexan, löslich in CH_2Cl_2, beständig an Luft. Die Substanz schmolz bei 250-260°C unter Bildung einer bräunlich-roten Schmelze.

Analysen: $Ph_2C=N-SiMe_3 \times BF_3$, $C_{16}H_{19}BF_3NSi$ (321,16)

N	145,1	4,5	4,33	4,37
B	124,7	3,5	3,05	3,37

Die Substanz wurde vor der Zugabe von H_2O_2 längere Zeit mit H_2SO_4 konz. erhitzt, um das gebildete HF zu entfernen.

Thermolyse des Addukts:

Um $FSiMe_3$ abzuspalten, wurde das Addukt $Ph_2C=N-SiMe_3 \times BF_3$ fünf Stunden im HV auf 150-160°C erhitzt. Unter Abspaltung einer farblosen Flüssigkeit färbte sich der Rückstand schwach gelb. Beim Versuch, die Flüssigkeit mit der Pipette aufzunehmen, verflüchtigte sie sich.

Ausbeute: 1,0 g $Ph_2C=N-BF_2$ vom Fp. 278-280°C. Lit.: 286°C

Analysen:

B	117,52	4,66	4,25	4,72
N	79,24	3,43	6,06	6,12

Versuch 12: Umsetzung von BBu_3 und $Ph_2C=N-SiMe_3$

Ansatz: 16,5 mMol (3,02 g) Bu_3B und
10 mMol (2,53 g) $Ph_2C=N-SiMe_3$

Die Komponenten wurden sechs Stunden auf 140°C erhitzt, dann wurde bei Normaldruck destilliert. Es ging bis 200°C kein $BuSiMe_3$ (Kp_{760} = 115°C) über. Dann wurden 10 ml Bu_2O zugegeben und nochmals 12 Stunden unter Rückfluß gehalten. Bei der anschließenden Destillation ergab sich eine Fraktion vom Kp_{760} 140°C, die aus reinem Bu_2O (IR) bestand.

IV. Reaktionen von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit BX_3

Versuch 13: Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ und BBr_3 (1 : 1)

Ansatz: 8,45 mMol (2,95 g) $Ph_3P=N-SiMe_3$ und
8,5 mMol (2,12 g) BBr_3

Zu BBr_3 in 10 ml Toluol wurden 10 ml einer Toluollösung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ bei -70°C zugetropft, wobei sich sofort ein gelblicher Niederschlag bildete, der sich bei RT wieder auflöste. Dann wurde mehrere Stunden auf 100°C erhitzt und anschließend bei RT die flüchtigen Komponenten abkondensiert (30,9 g Kondensat). Die Br^--Analyse des Kondensats ergab 6,51 mMol Br^-, die Auswertung des PMR-Spektrums 6,0 mMol Br^- (77%). Der farblose Rückstand wurde mit Pentan gerührt und abgefrittet. Man erhielt 3,55 g (94,5%) $(Ph_3P=N-BBr_2)_x$ als farblose, pulvrige Substanz, die sich nicht in CH_2Cl_2, CCl_4, CH_3CN, Benzol, Äther löste, an feuchter Luft rauchte und braun wurde. Fp.: bei 210°C sinterte die Substanz, bei 220°C lag eine braune Schmelze vor. Aus der CH_2Cl_2-Lösung fielen nach einiger Zeit Nadeln aus, die bei 205-210°C schmolzen.

Analysen: $Ph_3P=N-BBr_2$ $C_{18}H_{15}BBr_2NP$ (446,93)

B	160,6	4,2	2,52	2,43
N	130,6	2,65	2,84	3,14
Br	127,4	46,8	36,8	36,0

Das MG konnte wegen der Unlöslichkeit in Benzol nicht bestimmt werden, das Massenspektrum nicht gefahren werden, weil die Substanz im HV bis 200°C nicht flüchtig war.

Versuch 14: Umsetzung von $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und BBr_3 (2 : 1)

Ansatz: 10,6 mMol (3,7 g) $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und
5,27 mMol (1,32 g) BBr_3

Die Toluollösung von $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ tropfte langsam bei -78°C zu einer Lösung von BBr_3. Es entstand ein gelber Niederschlag, der beim Erwärmen auf RT farblos wurde; anschließend wurde noch drei Stdn. auf 100°C erhitzt und dann 14 Stdn. bei RT gerührt, dann die flüchtigen Teile abgezogen (21,06 g Kondensat). Nach der Br^--Bestimmung waren darin 39,5 mg = 5,85 mMol $BrSiMe_3$ enthalten. Nach dem PMR-Spektrum 4,5 mMol Me_3SiBr: der Unterschied ergab sich aus nicht umgesetzten BBr_3. Der farblose Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und abgefrittet, es wurden 2,5 g Produkt erhalten. Das Pentanfiltrat enthielt 1,44 g (4,12 mMol) $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$. Das weiße Festprodukt löste sich in CH_2Cl_2 und CH_3CN gut, nicht jedoch in $Ät_2O$, C_6H_6 und C_6H_{12}. Versuche, es aus Benzol, Chlorbenzol oder Cyclohexan umzukristallisieren, schlugen fehl. Beim Erhitzen auf ca. 200°C im HV spaltete die Substanz geringe Mengen einer borhaltigen, sauren Substanz ab.

Analysen:	$(Ph_3P{=}N)_2BBr$	$C_{36}H_{30}BBrN_2P_2$	(643,28)
B	228,8	5,02	2,8
	85,3	1,96	2,3
N	178,6	6,3	5,0
Br	93,6	27,5	29,4
	187,8	53,0	28,4

ber. für	B	N	Br
$Ph_3P{=}N{-}BBr_2$	2,43	3,14	36,0
$(Ph_3P{=}N)_2BBr$	1,68	4,35	12,4
$(Ph_3P{=}N)_3B{\cdot}BBr_3$	2,0	3,88	22,1

Danach handelte es sich bei dem Festprodukt um $Ph_3P{=}N{-}BBr_2$, das mit $(Ph_3P{=}N)_2BBr$ verunreinigt war.

Versuch 15: Umsetzung von $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und BBr_3 (3 : 1)

Ansatz: 18,95 mMol (6,62 g) $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und
6,3 mMol (1,58 g) BBr_3

Die beiden Reaktionspartner wurden, wie in Versuch 14 beschrieben, umgesetzt; es entstand sofort ein weißer Niederschlag, der nach dem Kondensieren alles Flüchtigen mit Pentan gerührt und abgefrittet wurde. Es wurden 13,36 g Kondensat, 3,05 g Festprodukt und 3,36 g Rückstand (aus dem Pentanfiltrat) erhalten. Im Kondensat waren nach der Br^--Analyse 7,13 mMol Br^-, nach dem NMR-Spektrum 7,35 mMol Me_3SiBr enthalten. Der in Pentan lösliche Festkörper bestand im wesentlichen aus 8,74 mMol nicht umgesetztem $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ (nach PMR-Spektrum). Bei dem in Pentan unlöslichen Festprodukt handelte es sich um eine weiße, pulvrige Substanz vom Fp. 220°C (Zers.), die sich in CH_2Cl_2 und CH_3CN leicht, schlecht in Benzol, nicht in $Ät_2O$ und C_6H_{12} löste. Aus Benzol ließen sich geringe Mengen kleiner Nadeln erhalten, die einen Fp. von 280°C zeigten. Die Substanz ließ sich nicht sublimieren.

Analysen:	$(Ph_3P{=}N)_3B$		$C_{54}H_{45}BN_3P_3$	(839,69)
B	203,6	4,20	2,07	1,29
N	215,9	6,3	4,09	5,01
Br	136,18	23,5	17,25	0,0

Da die Substanz noch Br enthielt, wurden von ihr 0,68 g mit 0,45 g (1,3 mMol) $Ph_3P=N-SiMe_3$ trocken im HV auf 100°C erhitzt, es wurde dabei aber nur ganz geringe Mengen Br-haltige Substanz abgespalten (0,03 mMol). Weitere 0,61 g der Substanz wurden mit 0,35 g (1 mMol) $Ph_3P=N-SiMe_3$ im Bombenrohr 3 Tage auf 120°C erhitzt. Im Kondensat ließ sich Me_3-Si-Gruppen nachweisen (IR). An pentanlöslichem Produkt wurden 0,71 g erhalten (Fp. 207-215°C), das noch 11,1% Br^- enthielt.

Versuch 16: Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ und $MeBBr_2$ (1 : 1)

Ansatz: 10 mMol (3,53 g) $Ph_3P=N-SiMe_3$ und
10 mMol (1,88 g) $MeBBr_2$

Die Benzollösung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ wurde bei RT langsam zur Lösung des $MeBBr_2$ in Benzol zugetropft. Der dabei entstehende geringe weiße Niederschlag löste sich nach kurzer Zeit wieder auf. Erst beim Kochen der Reaktionsmischung bildete sich wieder ein farbloser Niederschlag. Dieser wurde wie in Versuch 14 weiterbehandelt, dabei wurden 2,76 g (72 %) $Ph_3P=N-BMeBr$ isoliert. Das Kondensat (28,21 g) enthielt 6,38 mMol Me_3SiBr (NMR-Spektrum), die Br^--Analyse ergab 11,1 mMol Br^- (Me_3SiBr und $MeBBr_2$). Der pentanlösliche Rückstand bestand aus 0,36 g (1,06 mMol) $Ph_3P=N-SiMe_3$. Das pentanunlösliche Reaktionsprodukt schmolz bei 228-232°C (Zers.) und löste sich leicht in CH_2Cl_2 und CH_3CN, nicht jedoch in Benzol, Cyclohexan, Äther und THF. Sie sublimierte bis 200°C im HV nicht.

Analysen:	$Ph_3P=N-BMeBr$		$C_{19}H_{18}BBrNP$	(382,08)
B	47,5	12,69	2,68	2,83
N	160,2	4,05	3,54	3,65
Br	271,0	53,0	20,1	20,9

Versuch 17: Umsetzung von $Ph_3P=N-SiMe_3$ und $MeBBr_2$ (2 : 1)

Ansatz: 10 mMol $Ph_3P=N-SiMe_3$ (4,52 g) und
5 mMol $MeBBr_2$ (0,93 g)

Die Reaktion wurde wie in Versuch 16 durchgeführt. Dabei entstand ein gelblicher, schleimiger Niederschlag, der beim weiteren Aufarbeiten fest und körnig wurde. Seine Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Es wurden erhalten:
19,4 g Kondensat, 1,22 g Rückstand, 2,25 g Produkt.
Der Gehalt an Me_3SiBr des Kondendats betrug laut PMR-Spektrum 5,26 mMol. Der feste Rückstand bestand aus $Ph_3P=N-SiMe_3$ (3,5 mMol). Das Hauptprodukt der Reaktion besaß einen Fp. von 200-215°C (Zers.); seine Löslichkeit entsprach dem Produkt des Versuchs 16. Umkristallisieren aus Benzol gelang nicht, auch ließ sich die Substanz nicht sublimieren. Gemäß der Analysen lag rein $(Ph_3P=N)_2BMe$ vor.

Analysen:	$(Ph_3P=N)_2BMe$		$C_{37}H_{33}BN_2P_2$	(578,42)
B	205,3	5,01	2,44	1,87
N	297,5	8,4	3,26	4,85
Br	165,5	23,48	14,2	0,0

Versuch 18: Umsetzung von $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und Ph_2BCl

Ansatz: 11,5 mMol (4,13 g) $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und
11,5 mMol (2,3 g) Ph_2BCl

Die Umsetzung wurde in Toluol durchgeführt, mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und versucht, über eine Kolonne mit Kolonnenkopf das gebildete $ClSiMe_3$ aus dem Reaktionsgemisch abzudestillieren. Da dies nicht gelang, wurde das Toluol bei Normaldruck abdestilliert und sein Cl-Gehalt bestimmt (insgesamt 3,03 mMol Cl^-). Der Rückstand wurde mit But_2O versetzt, nochmals längere Zeit auf 100°C erhitzt und abgekühlt, wobei der Kolbeninhalt erstarrte. Die feste, farblose Masse wurde mit Pentan gewaschen und abgesaugt. Man erhielt so 4,18 g = 87 % $Ph_3P{=}N{-}BPh_2$. Im Pentanfiltrat war kein $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ mehr enthalten. Das Rohprodukt wurde aus Cyclohexan umkristallisiert; Ausbeute: 3,4 g $Ph_3P{=}N{-}BPh_2$ vom Fp. 116-118°C.

Die Substanz erwies sich als halogenfrei.

Analysen:	$Ph_3P{=}N{-}BPh_2$	$C_{30}H_{25}BNP$	(441,31)	
B	192,8	4,28	2,22	2,45
	232,2	6,44	2,77	
N	66,0	1,55	3,29	3,18

Der Versuch, $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und Ph_2BBr bei tiefen Temperaturen umzusetzen, ergab nur ein unsauberes Produkt in geringer Ausbeute.

Versuch 19: Umsetzung von $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und $ClBBu_2$

1. Ansatz: 6 mMol (2,11 g) $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und
6 mMol (0,97 g) $ClBBu_2$

Die Umsetzung wurde wie in Versuch 18 in Toluol durchgeführt, einige Stunden auf 100°C erwärmt, wobei eine geringe Menge eines weißen Niederschlags auftrat. Nach dem Abkondensieren der flüchtigen Teile wurde der weiße Rückstand mit Pentan gewaschen und abgefrittet, Das Pentan vom Filtrat verjagt. Es ergaben sich: 16,89 g Kondensat, 0,25 g pentanunlösliche weiße Festsubstanz, 2,21 g eines pentanlöslichen zähen gelben Öls. Das pentanunlösliche, weiße Pulver besaß einen Fp. von 195-210°C (Zers.) und löste sich in CH_2Cl_2 und CH_3CN leicht aber nicht in Benzol und Cyclohexan.

Verbrennungsanalyse des weißen Pulvers:

C		65,3
H	0,2475	5,53
N		3,66

C : H : N = 20,0 : 20,1 : 1

Vom pentanlöslichen, zähflüssigen Rückstand wurde versucht, bis 100°C im HV flüchtige Produkte abzudestillieren, aber erst beim Erhitzen mit der freien Flamme konnte eine tiefgelbe, viscose Flüssigkeit und ein weißer kristalliner Festkörper in der Kurzwegdestille gesammelt werden. Es handelte sich bei beiden Substanzen um nicht umgesetztes $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und das gesuchte Reaktionsprodukt $Ph_3P{=}N{-}BBu_2$, die aber hier destillativ

nicht voneinander getrennt werden konnten.

2. Ansatz: 10,75 mMol (3,72 g) $Ph_3P=N-SiMe_3$ und
10,7 mMol (1,7 g) $ClBBu_2$

Die Umsetzung wurde wie beim 1. Ansatz, jedoch in Bu_2O durchgeführt. Nach 15 Stunden Erhitzen auf ca. 90°C trat nun eine geringe Menge eines weißen Niederschlags (0,8 g) auf, die Lösung färbte sich tiefgelb. Danach wurde wie oben aufgearbeitet. Es wurden 15,2 g Kondensat und 3,28 g pentanlösliche Substanz erhalten. Die Cl-Bestimmung im Kondensat ergab 3,26 mMol Cl^-, dieser Wert ist zu niedrig, da fast quantitativer Umsatz stattfand. Bei der Destillation des Rückstandes im HV wurde als 1. Fraktion 0,2 g einer halogenhaltigen Flüssigkeit, vermutlich $ClBBu_2$, bei Kp_{10}-3 30-40°C erhalten, als 2. Fraktion wurden in der Kurzwegdestille 1,78 g (4,5 mMol = 39%) einer gelben, viscosen Flüssigkeit, Kp_{10}-3 160°C (Ölbad) erhalten. Diesmal ging kein $Ph_3P=N-SiMe_3$ mehr mit über; offensichtlich hatte sich alles umgesetzt. Das gelbe Öl löste sich gut in allen Lösungsmitteln, beim Stehen schieden sich langsam weiße feste Anteile ab (Hydrolyseprodukte?).

Analysen des gelben Öls:			$Ph_3P=N-BBu_2$	$C_{26}H_{33}BNP$ (401,32)
B	157,6	3,97	2,52	2,69
N	215,4	4,8	3,1	3,5

Nach den Analysen sowie der Spektren handelte es sich um $Ph_3P=N-BBu_2$. Der in Pentan unlösliche Festkörper besaß die gleichen Eigenschaften, wie beim ersten Ansatz.

Aus CH_3CN konnten farblose Kristalle erhalten werden.

Analysen des weißen, pentanunlöslichen Festprodukts:

B	156,4	1,86	1,19
C			71,28
H	0,192		6,11
N			3,13

C : H : B : N = 27 : 27,5 : 0,5 : 1

Versuch 20: Umsetzung von $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und $ClB(NMe_2)_2$

1. Ansatz: 9,15 mMol (3,17 g) $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$
9,15 mMol (2,36 g) $ClB(NMe_2)_2$

Die beiden Substanzen wurden in 35 ml Bu_2O zusammengegeben und mehrere Stunden auf 100°C erhitzt, es bildete sich dabei kein Niederschlag. Dann wurden die flüchtigen Bestandteile abkondensiert (3,28 g). Nach dem PMR-Spektrum waren darin 0,62 g $ClSiMe_3$ enthalten = 62,5%. Die zurückbleibende Reaktionsmischung wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert, die bei 30°C/10 Torr übergehende Fraktion bestand aus Bu_2O und $ClB(NMe_2)_2$ (0,45 g). Der Rückstand wurde mit Pentan gerührt und das ausgefallene weiße Produkt abgefrittet (1,61 g) und vom Pentanfiltrat das Pentan verjagt; es blieben 0,63 g nicht umgesetztes $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ zurück.
Das pentanunlösliche Produkt besaß einen Fp. von 81-86°C und war in CH_2Cl_2 und CH_3CN leicht, in Benzol und Cyclohexan unlöslich.

Analysen:	$Ph_3P{=}N{-}B(NMe_2)_2$	$C_{22}H_{27}BN_3P$	(375,41)
B	153,95	5,88	3,82	2,94
N	125,0	7,5	8,4	11,2

Die Substanz erwies sich als halogenfrei.

2. Ansatz: 10,9 mMol (3,8 g) $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und
10,9 mMol (1,46 g) $ClB(NMe_2)_2$

Die Reaktion wurde wie beim 1. Ansatz durchgeführt, wobei sofort ein weißer Niederschlag auftrat und die Lösung sich gelb färbte, anschließend wurde ca. 5 Stunden auf 90°C erhitzt. Dann wurden die flüchtigen Teile abkondensiert, der Rückstand mit Pentan gerührt und vom Unlöslichen abgefrittet, darauf das Pentan verjagt.
Es wurden 12,94 g Kondensat, 0,64 g pentanunlösliches Produkt und 3,26 g pentanlöslicher Rückstand erhalten. Nach längerem Stehen war ein Teil des Rückstandes nicht mehr in Pentan löslich, es wurden weitere 0,47 g Festprodukt erhalten. Im Kondensat wurden durch Cl-Analyse 9,56 mMol Cl^- nachgewiesen, die sich auf entstandenes $ClSiMe_3$ und $ClB(NMe_2)_2$ verteilten.
Der pentanlösliche Rückstand wurde im HV anschließend destilliert, als 1. Fraktion wurden 0,15 g nicht umgesetztes $ClB(NMe_2)_2$ erhalten, bei stärkerem Erhitzen gingen bei K_{p10}-3 150-160°C 0,97 g einer farblosen Flüssigkeit über, die als nicht umgesetztes $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ identifiziert werden konnte.

Analysen:	$Ph_3P{=}N{-}B(NMe_2)_2$	$C_{22}H_{27}BN_3P$	(375,41)
B	88,73	1,74	1,96	2,94
N	54,55	1,8	4,2	11,2

Versuch 21: Umsetzung von $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und Me_2BBr (1 : 1)

Ansatz: 9,5 mMol (3,3 g) $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ und
9,5 mMol (1,2 g) Me_2BBr

Das Me_2BBr wurde bei -180^oC auf eine ätherische Lösung von $Ph_3P{=}N{-}SiMe_3$ aufkondensiert, bei -20^oC bildete sich ein weißer Niederschlag, von dem bei RT die flüchtigen Teile abkondensiert wurden. Es wurden 2,74 g weiße, pentanunlösliche Substanz erhalten (91 %).

Analysen: $Ph_3P{=}N{-}BMe_2$ $C_{20}H_{21}BNP$ (317,16)

	ber. für			Ph_3PNBMe_2	$(Ph_3PN)_2BMe$
B	132,5	1,52	1,15	3,41	1,87
N	174,7	3,9	3,2	4,42	4,85

B : N = 1,0 : 2,3

V. Reaktionen von $Me_3SiN{=}C{=}N{-}SiMe_3$ mit R_2BX

Versuch 22: Umsetzung von $Me_3SiN{=}C{=}NSiMe_3$ und $ClBBu_2$ (1 : 1)

Ansatz: 20 mMol (3,27 g) $Me_3SiNCNSiMe_3$ und
20 mMol (3,21 g) $ClBBu_2$

Die beiden Substanzen wurden bei RT zusammengegeben, dann über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden die flüchtigen Teile abkondensiert, dann wurde der zähflüssige Rückstand fraktioniert destilliert. Bei $Kp_{1,5\ Torr}$ 20-40°C ging eine Fraktion über (1,0 g), die aus fast reinem $Me_3SiN{=}C{=}N{-}SiMe_3$ bestand. Bei 105°C (Ölbad 160°C) destillierte eine zähflüssige Masse, die im Kühlrohr gummiartig erstarrte. Man löste sie

mit CH_2Cl_2/Äther/Benzol heraus; dabei löste sie sich nur langsam unter Ausscheidung von Flocken. Nach dem Verjagen der Lösungsmittel blieben 1,5 g eines gummiartigen Rückstands (Produkt I), d. s. 5,2 mMol = 25 %.
Das Kondensat enthielt 2,0 g Me_3SiCl = 18 mMol (88 %).
Der Rückstand der Destillation bestand aus 0,89 g(15 %) gelb glänzender Blättchen, die in allen Lösungsmitteln unlöslich waren (wahrscheinlich hochpolymer), (Produkt II), Fp.: bis 300°C keine Veränderung.

Analysen: $Bu_2BN{=}C{=}NBBu_2$ $C_{17}H_{36}B_2N_2$ (289,6)

Sowohl Produkt I wie Produkt II waren halogenfrei.

Produkt I	B	90,3	4,95	5,5
	N	42,6	1,6	5,24
Produkt II	B	279,6	22,0	7,8
	N	126,3	13,55	15,0

berechnet für	$Bu_2BNCNBBu_2$	$Bu_2BNCNSiMe_3$
B	7,47	4,55
N	9,36	11,70

B : N Produkt I 1,5 : 1
Produkt II 0,7 : 1

Versuch 23: Umsetzung von $Me_3Si{-}N{=}C{=}N{-}SiMe_3$ und $ClBBu_2$ (1 : 2)

Ansatz: 10 mMol (1,6 g) $Me_3SiN{=}C{=}N{-}SiMe_3$ und
20 mMol (3,21 g) $ClBBu_2$

Die Reaktion wurde in $Ät_2O$ durchgeführt, über Nacht wurde unter Rückfluß gekocht. Dann unterwarf man die Reaktionsmischung am HV der Kurzwegdestillation:

Fraktion I (Kondensat in der Falle) 6,88 g

Fraktion II Kp_{10}-3 20-40°C 1,16 g

Fraktion III: bei Kp_{10}-3 160-170°C Ölbadtemperatur ging eine viscose Flüssigkeit über, die zu einer gummiartigen Masse erstarrte: Sie wurde mit Äther/CH_2Cl_2 herausgelöst (schleimige Suspension) und das Lösungsmittel vertrieben: es blieben 1,02 g Substanz zurück (ein Teil ging beim Herauslösen verloren). Diese gelbe klebrige Masse löste sich nicht richtig, unter Bildung einer Suspension in CH_2Cl_2, Toluol, Äther, CCl_4, Dioxan. Bei nochmaliger Destillation ging die Substanz in gelbbraun glänzende Blättchen über, die wie der Dest.-Rückstand der 1. Destillation (0,65 g, Prod. I) unlöslich in allen Lösungsmitteln waren und auch keinen Schmelzpunkt bis 300°C zeigten.

Im Kondensat lagen 14,1 mMol $ClSiMe_3$ = 71% vor; Fraktion II bestand nach ^{1}H-NMR aus $ClBBu_2$ und $Me_3SiNCNSiMe_3$.

Analysen: $Bu_2BNCNBBu_2$ $C_{17}H_{36}B_2N_2$ (289,6)

Frakt. III: Die Fraktion war halogenfrei

B	135,1	8,32	6,12	7,47
N	101,5	6,6	9,1	9,36

Rückstand (Produkt I): kein Cl^- enthalten

B	79,6	6,14	7,66	7,47
N	122,7	8,6	9,86	9,36

Nach der 2. Destillation:

B	70,76	4,23	6,0	7,47

2. Ansatz:

Die Ausgangsverbindungen wurden im gleichen stöchiometrischen Verhältnis wie in Ansatz 1 zusammengegeben. Das Reaktionsgemisch rührte man über Nacht in Äther, dann kondensierte man bei RT. Die Lösung versetzte man anschließend mit Pentan und filtrierte vom unlöslichen farblosen Festprodukt ab (2,32 g), ein Teil fiel beim Stehen aus Pentan aus (1,03 g); es blieb 1,7 g flüssiger Rückstand ($ClBBu_2$ wahrscheinlich). Bei der Sublimation waren von 243,2 mg nur 64 mg flüchtig.

Analyse des Rückstandes:

B	44,6	3,0	6,8

Das ^{11}B-Spektrum des flüchtigen Bestandteiles ergab ein Signal bei -33 ppm, das ^1HNMR zeigte die Butylgruppe bei τ = 8-9 ppm.

Versuch 24: Umsetzung von $Me_3SiN{=}C{=}N{-}SiMe_3$ und $ClB(NMe_2)_2$

Ansatz: 19,5 mMol (3,65 g) $Me_3SiNCNSiMe_3$ und
39 mMol (5,25 g) $ClB(NMe_2)_2$

wurden in 10 ml Bu_2O bei RT zusammengegeben, mehrere Stunden auf 100°C erhitzt, wobei die Lösung gelb wurde und Rückfluß einsetzte (Me_3SiCl ?). Dann wurde bei 760 Torr destilliert. Bei Kp 57-58°C gingen 2,75 g Me_3SiCl (IR) über (65 %), dann wurde bei RT im HV fraktioniert destilliert. Es gingen in die gekühlte Vorlage 7,95 g farbloser Flüssigkeit über (5,9 g But_2O, 0,72 g $ClSiMe_3$ = 6,5 mMol und 1,28 g = 9,6 mMol nicht

umgesetztes $ClB(NMe_2)_2$). Da der Rückstand bis 130°C Ölbadtemperatur nicht destillierte, wurde er mit Pentan digeriert und die weiße Festsubstanz abgefrittet (1,05 g, Produkt I).

Vom Pentanfiltrat wurde das Lösungsmittel verjagt, zurück blieb ein zähflüssiger Rückstand, der nicht fest wurde (2,8 g).

Analysen von Produkt I:

$(Me_2)_2NBN=C=N-BN(Me_2)_2$		$C_9H_{24}B_2N_6$	(238,08)
B	126,7	7,82	6,2	9,0
N	65,4	17,5	37,4	35,2

Die Substanz war Cl^- frei.

Versuch 25: Umsetzung von $Me_3SiN=C=N-SiMe_3$ und Me_2BBr (1 : 2)

Ansatz: 19 mMol (3,53 g) $Me_3SiNCN-SiMe_3$ und
38 mMol (4,6 g) Me_2BBr

wurden in Äther bei -180°C zusammengegeben, dann wurde langsam auf RT erwärmt, dann wurden die flüchtigen Teile abkondensiert (80% der theoret. Ausbeute an Me_3SiBr). Der Rückstand, ein zähes Öl wog 5,8 g, löste sich vollständig in Pentan und Benzol; deshalb wurde im HV mit der Kurzwegdestille destilliert, bis 60°C Ölbadtemperatur ging noch etwas Äther und Me_3SiBr in die gekühlte Vorlage. Der Destillationsrückstand war nun nur noch teilweise in Pentan und Benzol löslich, der weiße pulvrige Niederschlag wurde abgefrittet. Aus dem Filtrat fiel beim Stehen weiteres farbloses Produkt aus. Die

Substanz schmolz nicht bis 300°C, sie sinterte unter Braunfärbung zusammen.

Analysen:	$Me_2BN{=}C{=}N{-}BMe_2$	$C_5H_{12}B_2N_2$	(121,76)	
B	59,1	5,9	10,1	17,85
N	103,9	22,5	30,6	23,08

Die Substanz war halogenfrei

Atomverhältnis N : B = 2,4 : 1

2. Ansatz: 18,3 mMol $Me_3SiN{=}C{=}N{-}SiMe_3$ (3,42 g) und
36,8 mMol Me_2BBr (4,43 g)

Auf die Lösung des $(Me_3SiN)_2C$ in Bu_2O wurde bei -180°C das Me_2BBr aufkondensiert, dann bei RT einige Stunden gerührt. Bei dieser Temperatur wurden die flüchtigen Bestandteile abkondensiert (6,72 g), 5,05 g Me_3SiBr enthaltend (86 %). Im HV wurde bei 20°C das restliche Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Pentan versetzt, das gebildete Festprodukt abgefrittet, das Pentan im Filtrat verjagt und der verbleibende Rückstand, eine zähflüssige, klebrige Masse nochmals im HV destilliert, es ging jedoch bis 120°C nichts über. Zusammen ergab sich 1,93 g Reaktionsprodukt (87 %, bezogen auf $Me_2BNCNBMe_2$). Die weiße Substanz war an Luft selbstentzündlich und hydrolyseempfindlich, schmolz bis 300°C nicht und löste sich praktisch in keinem Lösungsmittel, was die Aufnahme der Spektren sehr erschwerte.

Analysen:	Die Substanz war Br^--frei			
B	34,8	3,7	10,7	17,85
N	51,4	12,1	33,0	23,08

Atomverhältnis N : B = 2,36 : 1

In einem 3. Ansatz wurden 9,87 % B und 28 % N gefunden, Atomverhältnis N : B = 2,2 : 1, also ca. 2 : 1.

Versuch 26: Umsetzung von $Me_3SiN{=}C{=}N{-}SiMe_3$ und Me_2BBr (1 : 1)

Ansatz: 26,4 mMol (4,93 g) $(Me_3SiN)_2C$ und
21,4 mMol (2,58 g) Me_2BBr

Die Reaktionsmischung in $Ät_2O$ wurde eine Stunde am Rückfluß gekocht, dann im HV bei RT die flüchtigen Bestandteile abgezogen. Da noch Me_2BBr im Kondensat nachgewiesen wurde, wurde nochmals abgezogen: 11,52 g Kondensat, darin enthalten 2,81 g Me_3SiBr (18,5 mMol = 86 %). Gewicht des farblosen Reaktionsproduktes aus Pentan 2,7 g = 85 % (ber. für $Me_3SiN{=}C{=}N{-}BMe_2$). Es ist ein sehr hydrolyseempfindliches, selbstentzündliches Pulver, das sich nicht in Benzol, Äther etwas in CH_2Cl_2 löste.

Analysen: $Me_3SiN{=}C{=}N{-}BMe_2$ $C_6H_{15}BN_2Si$ (154,0)

Die Substanz war Br^--frei

N	112,7	25,01	31,0	18,18
	84,8	17,24	28,4	
B	115,6	8,71	7,54	7,02

Verhältnis N : B = 3,1 : 1

Versuch 27: Umsetzung von $Me_3SiN{=}C{=}N{-}SiMe_3$ und Ph_2BCl (1 : 1)

Ansatz: 35 mMol (7,0 g) Ph_2BCl und
35 mMol (6,51 g) $(Me_3SiN)_2C$

wurden bei -78°C ohne Lösungsmittel zusammengegeben und bei RT 2 Stunden gerührt, dann bei dieser Temperatur fraktioniert destilliert. Bei 57-58°C gingen 2,3 g (60 %) Me_3SiCl über, die zurückbleibende farblose Festsubstanz wurde mit Pentan gerührt und abgefrittet, Ausbeute: 5,64 g (58 %) vom Fp. 78-80°C. Es gelang nicht, die Substanz durch Umfällen aus Benzol/Pentan oder durch Umkristallisieren aus Petroläther zu reinigen; ebensowenig führte die Extraktion mit Pentan im Soxhletapparat zum Ziel. Die Substanz war in Benzol, CH_2Cl_2 gut, schlecht in CH_3CN löslich.

Analysen: $Ph_2BN{=}C{=}N{-}SiMe_3$ $C_{16}H_{19}BN_2Si$ (278,18)
Die Substanz erwies sich als halogenfrei

	berechnet für			$(Ph_2BN)_2C$	$Ph_2BNCN{-}SiMe_3$
B	58,0	5,19	8,95	5,84	3,89
N	83,6	5,85	9,7	7,57	10,06

Atomverhältnis B : N = 1,1 : 1

Sublimationsversuch:

Es wurden 412,0 mg eingewogen, davon sublimierten ab 100°C (HV) aus der Schmelze 162 mg als weiße Kristalle ab. Diese erwiesen sich als BPh_3 (siehe Versuch 28)

Analysen des Sublimationsrückstandes:

B	79,9	5,14	6,44
N	80,9	7,4	12,8

Atomverhältnis B : N = 0,6 : 1

Versuch 28: Umsetzung von $Me_3SiN{=}C{=}N{-}SiMe_3$ und Ph_2BBr (1 : 2)

1. Ansatz: 7,2 mMol (1,33 g) $Me_3SiNCNSiMe_3$ und
14,4 mMol (3,52 g) Ph_2BBr

wurden in 10 ml Bu_2O bei -78°C zusammengegeben, dann langsam auf RT erwärmt, der sich bei -40°C gebildete Niederschlag löste sich bei höherer Temperatur wieder auf. Da nach dem Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile nur ein öliger Rückstand verblieb, wurde nochmals aufkondensiert und einige Stunden gerührt und wegkondensiert. Im Kondensat wurden 5,4 mMol Br^- gefunden (37 %). Der Rückstand wurde mit Pentan gerührt und das Festprodukt abgefrittet: 0,9 g (33 %). Ein Teil des Reaktionsproduktes löste sich in Pentan und fand sich im öligen Rückstand (2,0 g, bestehend aus Ph_2BBr und $(Me_3SiN)_2C$). Das weiße Festprodukt schmolz bei 78-80°C, löste sich in Benzol und CH_2Cl_2 gut, schlecht in Pentan, Acetonitril, Äther und ist sehr hydrolyseempfindlich.

Analysen: $Ph_2BN{=}C{=}N{-}BPh_2$ $C_{25}H_{20}B_2N_2$ (370,0)

Die Substanz war Br^--frei

B	102,8	4,0	3,9	5,85
N	117,6	7,1	8,4	7,58
MG	68,0	ΔT = 0,033	480	370,0

Sublimation:

Ab 100°C Ölbadtemp. sublimierten im HV Kristalle ab, Fp. 128°C (Lit. Für Ph_3B 141°C), die ein ^{11}B-Signal bei -67 ppm hatten. Das Sublimat stimmte in den Eigenschaften mit dem von Versuch 27 überein.

B	60,0	2,4	4,1 ber. für Ph_3B 4,48

2. Ansatz: 18 mMol (3,35 g) $(Me_3SiN)_2C$ und
35,9 mMol (8,8 g) Ph_2BBr

wurden bei -70°C ohne Lösungsmittel zusammengegeben, bei -40°C bildete sich eine weiße Suspension, über Nacht wurde bei RT gerührt, anschließend wie im 1. Ansatz vorgegangen. Es wurden 2,6 g = 17 mMol Festsubstanz gewonnen (45,5%), Fp. 80-83°C, gut löslich in Benzol, Toluol, schlecht löslich in Acetonitril. Der ölige Rückstand bestand aus 7,3 g nicht umgesetzter Ausgangsverbindungen.

Analysen: $Ph_2BN{=}C{=}N{-}BPh_2$ $C_{25}H_{20}B_2N_2$ (370,0)

Die Substanz war halogenfrei

B	193,2	5,9	3,07	5,85
N	210,5	11,1	7,4	7,58
MG	215,6	ΔT = 0,101	495	370,0

D. Zusammenfassung

Die Reaktion von $Ph_2C=N-SiMe_3$ mit R_2BX (X = Cl, Br) liefert in guten Ausbeuten Ketiminoborane $Ph_2C=N-BR_2$ (R = Ph (37) Ph, Cl (18), Me (17), Ät (12), Pr (13) und Bu (14) unter Abspaltung von Me_3SiX. Die Reaktion von $Ph_2C=N-SiMe_3$ mit $ClB(NMe_2)_2$ bzw. $B(NMe_2)_3$ geht unter Abspaltung von 1 Mol $ClSiMe_3$ und NMe_2SiMe_3 bzw. 2 Mol Me_2NSiMe_3 vor sich, wobei $(Ph_2C=N)_2BNMe_2$ (6) gebildet wird. BF_3 reagiert mit Diphenylketiminotrimethylsilan zu einem bei Raumtemperatur stabilen Komplex $Ph_2C=N-SiMe_3$ x BF_3, der beim Erhitzen auf 160°C im Hochvakuum in $(Ph_2C=NBF_2)_2$ (22) übergeht. Bu_3B reagiert nicht mit $Ph_2C=N-SiMe_3$. IR-, ^{11}B-, ^1H- und massenspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß 37, 13, 14 und 6 bei Raumtemperatur in monomerer, 18, 17, 12 und 22 in dimerer Form vorliegen. Das monomer-dimer-Gleichgewicht von 17 und 12 wurde bestimmt und die zugehörigen thermodynamischen Daten ermittelt.
Weiter werden beschrieben Reaktionen von $Ph_3P=N-SiMe_3$ mit Ph_2BBr, Bu_2BCl, mit BBr_3 im Verhältnis 1 : 1, 2 : 1 bzw. 3 : 1 , mit Me_2BBr, $ClB(NMe_2)_2$ und mit $MeBBr_2$ im Verhältnis 1 : 1 bzw. 2 : 1, die zu N-Borylphosphinimiden führen. Von den Reaktionsprodukten können lediglich $Ph_3P=N-BPh_2$ (27), $Ph_3P=N-BBu_2$ (28), $(Ph_3P=N-BBr_2)_x$ (38) eindeutig identifiziert werden. Anstelle der erwarteten Verbindungen $(Ph_3P=N)_2BBr$, $(Ph_3P=N)_3B$, $Ph_3P=NBBrMe$, $(Ph_3P=N)_2BMe$ und $(Ph_3P=N)BMe_2$ wurden farblose Pulver erhalten, die in den untersuchten Lösungsmitteln schwer- bzw. unlöslich sind, hohe Schmelzpunkte (ca. 200°C) besitzen und deren analytische Zusammensetzung meist erheblich von der theoretischen abweicht.

37 und 38 liegen nach ^{11}B- und Massenspektrum monomer, 38 auf Grund seines hohen Fp. und der Unlöslichkeit wahrscheinlich dimer bzw. polymer vor. Eine quantitative Bestimmung des monomer-dimer-Gleichgewichts gelingt bei den Phosphiniminoboranen im Gegensatz zu den Ketiminoboranen nicht.

Die durch Umsetzung von R_2BX (R = Me, Bu, Ph, NMe_2, X = Cl, Br) mit $Me_3SiN{=}C{=}NSiMe_3$ erhaltenen mono- bzw. disubstituierten Borylcarbodiimide $Me_2BN{=}C{=}NSiMe_3$ bzw. $Me_2BN{=}C{=}N{-}BMe_2$ (36), $Bu_2B{-}N{=}C{=}N{-}BBu_2$ (35), $Ph_2BN{=}C{=}N{-}SiMe_3$ (39) bzw. $Ph_2BN{=}C{=}N{-}BPh_2$ (40) und $Me_2NBN{=}C{=}N{-}BNMe_2$ (41) sind mit Ausnahme von 39 und 40 Flüssigkeiten, die sich <50°C zu zähen, hochviskosen Massen, bei Temperaturen bis ca. 150°C zu gelbbraunen Blättchen polymerisieren. 36 destilliert bei ca. 105°C/ 10^{-3} Torr als farblose Flüssigkeit über, erstarrt aber noch in der Brücke zu einer gummiartigen Masse. Mit zunehmendem Polymerisierungsgrad werden die Produkte in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und hydrolyseempfindlich.

Anhand der IR-Spektren wird bei der Polymerisation eine Intensitätszunahme der C=N-Valenzbande und eine Abnahme der N=C=N-Bande, in den ^{11}B-Spektren das Auftreten eines (meist sehr breiten) Signals bei ca. 0 ppm beobachtet. Infolge der großen Polymerisationsneigung der Borylcarbodiimide kann keine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen werden und auch die Aufnahme der NMR-Spektren gestaltet sich deshalb schwierig. Aus dem

gleichen Grunde läßt sich in keinem Falle ein reversibles monomer-dimer-Gleichgewicht feststellen.

E. Literaturverzeichnis

1) Übersicht: K. Niedenzu und J.W. Dawson, Boron-Nitrogen Compounds, Springer Verlag 1965.

2) H. Nöth und W. Regnet, Adv. Chem. Series 42, 166 (1964).

3) H. Nöth und W. Meister, Chem. Ber. 65, 509 (1961).

4) R.J. Brotherton, H.M. Manaserit und A.C. Closkey, Inorg. Chem. 1, 749 (1962).

5) H. Jenne und K. Niedenzu, Inorg. Chem. 3, 68 (1964).

6) M.F. Hawthorne, Tetrahedron 17, 117 (1962).

7) J.E. Lloyd und K. Wade, J.chem. Soc. (London) 1949 (1964).

8) B.M. Mikhailow, V.A. Dorokhov und J.P. Jaklovev, Izvest. Akad. Mank SSSR Ser. Khim 1966, 332, C.A.64, 17623 g.

9) J.N. Bubnov und B.M. Mikhailow, Izvest. Akad. Mank SSSR, Ser. Khim. 1967, 472, C.A. 67, 11523 g.

10) J. Chatt, R.L. Richards und R.J. Newman, J.Chem.Soc. (A) (London) 1968, 126.

11) A. Meller und W. Maringgele, Monatsh. Chem. 99, 2504 (1968).

12) A. Meller und W. Maringgele, Monatsh. Chem. 99, 1909 (1968).

13) V.A. Dorokhov und M.F. Lappert, J.Chem.Soc. (A) (London) 1968, 433.

14) M.F. Lappert und V.A. Dorokhov, Chem. Comm. 1968, 250.

15) Übersicht: K. Niedenzu und J.W. Dawson, in "The chemistry of boron and its compounds" Ed. E.C. Mutterties, Verlag John Wiley, N. Y. 1967.

16) J. Pattison und K. Wade, J.Chem.Soc. (A) (London) 1968, 842.

17) J. Pattison und K. Wade, J.Chem.Soc. (A) (London) 1967, 1098.

18) J. Pattison, K. Wade und B.K. Wyatt, ibid. 1968, 837.

19) J.R. Jennings, J.Pattison und K. Wade, ibid. 1969, 565.

20) Übersicht: O.J. Scherer, Organomet. Chem. Rev. 3, 281 (1968).

22) R.W. Layer, Chem. Rev. 63, 489 (1963).

21) C. Summerford und K. Wade, J.Chem.Soc. (A) (London), 1969, 1487.

23) H. Nöth, Z. Naturforschg. 16 b, 618 (1961).

24) J.R. Jennings, J. Pattison, C. Summerford, K. Wade und B.K. Wyatt, Chem. Comm. 1968, 250.

25) H. Nöth, Z. Naturforschg. 16 b, 470 (1961).

26) H. Vahrenkamp, Dissert. Univ. München, 1966.

27) H. Nöth und P. Fritz, Z.anorg.allg.Chem. 322, 297 (1963).

28) H. Nöth und P. Fritz, ibid. 324, 270 (1963)

29) G.E. Coates, M.L.H. Green, K. Wade, Organometallic compounds, Vol I, third edition 1967, Methuens und Co. Ltd. (london).

30) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 100, 3353 (1967).

31) D.R. Taylor, Chem. Rev. 67, 317 (1967).

32) Lui-Heung Chan und E.G. Rochow, J.organomet.Chem. 9, 231 (1967).

33) E. Coates und Livingstone, J.Chem.Soc. (A) (London) 1961, 1000.

34) K. Niedenzu und J.W. Dawson, J.amer.chem.Soc. 81, 5553 (1959).

35) K. Niedenzu und J.W. Dawson, J.amer.chem.Soc. 82, 4223 (1960).

36) J. Thomas, E. Henry-Basch und P. Freon, Bull.soc. Chim. 1, 109 (1969).

37) E.A. Ebsworth und H.J. Emeleus, J.Chem.Soc.(A) (London), 1958, 2150.

38) H. Grosse-Ruykens, Angew. Chem. 66, 754 (1956).

39) J.K. Ruff, J.org.Chem. 27, 1020 (1962).

40) T.A. Georgen und M.F. Lappert, Chem. Comm. 1966, 463.

41) K. Niedenzu, H. Beyer, J.W. Dawson und H. Jenne, Chem. Ber. 96, 2653 (1963).

42) L. Pickard und W. Polly, J.amer.chem.Soc. 76, 5169 (1954).

43) J.N. Wotiz, D.E. Mancuso, J.org. Chem. 22, 207 (1957).

44) A. Meller, Organomet. Chem. Rev. 2, 1 (1967).

45) H. Nöth, W.A. Dorokhov, P. Fritz und W. Pfab, Z.allgem.anorg.Chem. 318, 293 (1962).

46) H. Bürger, Organomet. Chem. Rev. 3, 425 (1968).

47) D.H. Whiffen, J.Chem.Soc. (London) 1960, 1350

48) H.J. Becher und H.J. Baechle, Spectrochim. Acta, 21, 579 (1965).

49) W. Lehmann, Ch.O. Wilson und J. Shapiro, J.Chem.Phys. 28, 777, 781 (1958).

50) J. Goubeau und H. Gräbner, Chem. Ber. 93, 1379 (1960).

51) W. Schabacher und J. Goubeau, Z.allg.anorg.Chem. 294, 183 (1958).

52) M.F. Lappert, H. Pyszora, J.Chem.Soc.(A) (London) 1967, 854.

53) K.S. Kyker und E.P. Schram, J.amer.chem.Soc. 90, 3678 (1968).

54) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966).

55) C.D. Good und D.M. Ritter, J.amer.chem.Soc. 84, 1162 (1962).

56) H. Nöth, Privatmitteilung.

57) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J.organomet.chem. 12, 23 (1968).

58) P.C. Corio, Chem. Rev. 363 (1960).

59) B.P. Dailey und J.N. Shooley, J.amer.chem.Soc. 77 3977 (1955).

60) H. Spiesecke und W.G. Schneider, J.Chem.Phys. 35, 722 (1961).

61) P. Konrad, Dissert. Univ. Marburg, 1968.

62) G. Spitteler, Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weilheim 1966.

63) G. Singh und H. Zimmer, Organomet.chem.Rev. 2, 279 (1967).

64) H. Zimmer und G. Singh, Advances in Chem. Series, 42, 17 (1964).

65) R. Appel und E. Vogt, Chem. Ber. 95, 2225 (1962).

66) H. Schmidbaur, G. Kuhr und U. Krüger, Angew. Chem. 77, 866 (1965).

67) H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber. 101, 1274 (1968).

68) H. Nöth, L. Meinel und H. Madersteig, Angew. Chem. 77, 734 (1965).

69) H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. 100, 1000 (1967).

70) H. Bock und W. Wiegräbe, Chem. Ber. 99, 3737 (1966).

71) C.D. Deacon und J.H.S. Green, Spectrochim. Acta 24A, 845 (1968).

72) H.G. Khorana, Chem. Rev. 53, 125 (1953).

73) F. Kurzer und K. Douraghi-Zachel, Chem.Rev. 67, 107 (1967).

74) M.F. Lappert und B. Prokai, Adv.organomet.Chem. 5, 225 (1967).

75) R. Jefferson, M.F. Lappert, B. Prokai und B.P. Tilley, J.Chem.Soc. (A) (London), 1584 (1966).

76) L. Birkhofer und A. Ritter, Tetrahedron Letters 5, 195 (1962).

77) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J.organomet.Chem. 11, 399 (1968).

78) K. Niedenzu, Organomet. Chem. Rev. 1, 305 (1966).

79) G. Schmid, Dissert. Universität München, 1965.

80) A.C. Letsinger, J.amer.chem.Soc. 77, 2491 (1955).

LEBENSLAUF

Ich wurde am 5. 11. 1932 als Sohn des Hochschulprofessors Dr. Hans Schroen und seiner Frau Therese, geb. Vogt, in München geboren.

Von 1939 bis 1943 besuchte ich hier die Volksschule, anschließend das Wilhelmsgymnasium, wo ich im Juni 1952 das Abitur ablegte. Vom Wintersemester 1952/3 an studierte ich an der Universität München Chemie, an der ich im Juni 1956 die Diplomvorprüfung und im Juni 1966 die Diplomhauptprüfung ablegte. Meine Diplom - und Doktorarbeit führte ich von Juli bis Oktober 1966 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München, danach bis Juli 1969 am Anorganisch - Chemischen Institut der Universität Marburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth durch.